

# MONO- EN DIKERNIGE KARBEENKOMPLEKSE VAN Mn(I) EN W(0)

---

deur

ARNO NEVELING



Tesis ingelewer ter voldoening aan die  
vereistes vir die graad van  
MAGISTER IN DIE NATUURWETENSKAPPE  
aan die  
UNIVERSITEIT VAN STELLENBOSCH

---

Studieleier: Prof. H.G. Raubenheimer

DESEMBER 1999

Ek, die ondergetekende, verklaar hiermee dat die werk in hierdie tesis vervat, my eie oorspronklike werk is en dat ek dit nie vantevore in die geheel of gedeeltelik by enige universiteit ter verkryging van 'n graad voorgelê het nie.

Datum: 21 November 1999



---

# Opsomming

---

In die eerste deel van hierdie verhandeling word die bereiding van anioniese Fischer-tipe wolfram(0)- en mangaan(I)karbeenkomplesse as ligande vir sirkoniumverbindings beskryf. Die aldus gevormde sirkonium-W(0)karbeenkomples se katalitiese aktiwiteit is ondersoek. Die tweede deel bevat 'n beskrywing van nuwe tiasolinilideenkomplesse van Mn(I) wat via alkilering of protonering van tiasolielkomplesse berei is.

Die anioniese karbeenkomplesse wat in hierdie studie berei is, is met behulp van die klassieke metode wat deur Fischer in 1964 gebruik is, gemaak. In die eerste stap is die metaalkarboniel met metiellitium gereageer om die gewenste litiumsout te verkry. Die kristalliseerbare ammoniumsout,  $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{O}][\text{NEt}_4]$ , is vanaf  $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{OLi}]$  berei. Die reaksie van hierdie ammoniumsout met  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  in die teenwoordigheid van  $\text{AgBF}_4$  lewer die oksokarbeenkomples  $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{OZrCp}_2\text{Cl}]$ . Die molekulêre struktuur van hierdie komples is X-straalkristallografies bepaal en toon 'n W-C<sub>karbeen</sub> bindingslengte (2.19(7) Å) wat korter is as vir ander bekende wolframkarbeenkomplesse. Die sirkoniumfragment van die komples toon struktureel geen noemenswaardige verskille ten opsigte van ander soortgelyke sirkoniumsentra nie. 'n Linieêre oriëntasie van die karbeenkoolstof, suurstof wat daaraan gebind is, en die sirkoniumteenheid kan dui op gedelokaliseerde  $\pi$ -interaksie. Dalk is dit egter ook die reagskikking wat 'n ioonpaar verkies.

$[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{OZrCp}_2\text{Cl}]$  is na aktivering met metielaluminiumoksaan (MAO) getoets vir katalitiese aktiwiteit ten opsigte van die polimerisasie van etileen en die oligomerisasie van 1-penteen. Die resultate is teenoor dieselfde substrate vergelyk met die katalitiese aktiwiteit van  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  en  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OMe})\text{Cl}$  (wat ook met MAO geaktiveer is).  $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{OZrCp}_2\text{Cl}]$  toon 'n besondere, en onverwagse hoë aktiwiteit ten opsigte van die oligomerisasie van 1-penteen. 'n Dimeer, trimeer en tetrameer is die hoofprodukte van die reaksie en is in nagenoeg 50 % opbrengs verkry.

Öfele-Lappert-tipe tiasolinilideen- en 4-metieltiasolinilideenkarbeenkomplekse van mangaan is berei deur die alkilering en protonering van die ooreenstemmende tiasolielmangaankomplekse. Die tiasolielkomplekse,  $[(\text{CO})_5\text{Mn}\overline{\text{CNCHCHS}}]$  en  $[(\text{CO})_5\text{Mn}\overline{\text{CNCMeCHS}}]$ , is op twee verskillende maniere berei. Die reaksie tussen die anioon  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  en 'n tiasolielhalied gee feitlik dieselfde opbrengs as die minder arbeidsintensiewe reaksie tussen  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$  en 'n tiasol-2-iellitium om die tiasolielkomplekse  $[(\text{CO})_5\text{Mn}\overline{\text{CNCHCHS}}]$  en  $[(\text{CO})_5\text{Mn}\overline{\text{CNCMeCHS}}]$  as geel, kristallyne produkte te lewer.

Die protonering of alkilering van  $[(\text{CO})_5\text{Mn}\overline{\text{CNCHCHS}}]$  en  $[(\text{CO})_5\text{Mn}\overline{\text{CNCMeCHS}}]$  met  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  en  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$  gee die tiasolinilideenkarbeenkomplekse  $[(\text{CO})_5\text{Mn}\overline{\text{CN}(\text{H})\text{CHCHS}}]^+$ ,  $[(\text{CO})_5\text{Mn}\overline{\text{CN}(\text{H})\text{CMeCHS}}]^+$ ,  $[(\text{CO})_5\text{Mn}\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CHCHS}}]^+$  en  $[(\text{CO})_5\text{Mn}\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CMeCHS}}]^+$ . Die molekulêre strukture van die twee geprotoneerde komplekse is X-straalkristallografies bepaal. Die teenwoordigheid van die metielgroep in die 4-metieltiasolinilideenligand veroorsaak dat die pakking van  $[(\text{CO})_5\text{Mn}\overline{\text{CN}(\text{H})\text{CMeCHS}}]^+$  in die eenheidsel ietwat verskil van die pakking van die tiasolinilideenkompleks  $[(\text{CO})_5\text{Mn}\overline{\text{CN}(\text{H})\text{CHCHS}}]^+$ . Die redelike groot metielgroep veroorsaak dat die molekules van 4-metieltiasool nie in stringe gepak is met die tiasoolringe parallel aan mekaar soos wat die geval is vir die tiasoolkompleks nie.

---

## Summary

---

In the first part of this thesis zirconocene complexes with anionic Mn(I) and W(0) Fischer-type carbene complexes as ligands are described. The catalytic activity of the zirconocene-W(0) carbene complex was tested as well. The second section of this study comprises a report on novel thiazolinyldene complexes of Mn(I), prepared via protonation or alkylation from thiazolyl complexes.

The anionic carbene complexes were synthesised utilizing the original Fischer-method of 1964. In the first step a metal carbonyl reacts with methyllithium to form a lithium salt. The lithium salt was subsequently converted to the crystalline ammonium salt and then reacted with  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  in the presence of  $\text{AgBF}_4$ . The X-ray crystal structure of the resulting oxatungsten complex,  $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{OZrCp}_2\text{Cl}]$  was determined and revealed a  $\text{W}-\text{C}_{\text{carbene}}$  bond length of 2.186 Å that is shorter than other known and comparable  $\text{W}-\text{C}_{\text{carbene}}$  bond distances. The zirconocene unit of the molecule does not show any major variation from similar known zirconocene fragments.

This zirconocene compound with the tungsten Fischer carbene ligand was activated with methylaluminoxane (MAO) in order to test its catalytic activity toward the polymerization of ethylene and oligomerization of 1-pentene. The results were compared to the catalysis results obtained for two other precursor compounds,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  and  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OMe})\text{Cl}$  after similar activation with MAO.  $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{OZrCp}_2\text{Cl}]$  showed high activity towards the oligomerization of the 1-pentene, yielding a dimer, a trimer and a tetramer as the main products.

Öfele-Lappert-type thiazolinyldene and 4-metiethtiazolinyldene carbene complexes of manganese were synthesized from the corresponding thiazolyl complexes. The yellow thiazolyl complexes,  $[(\text{CO})_5\text{Mn}\overline{\text{CNCHCHS}}]$  and  $[(\text{CO})_5\text{Mn}\overline{\text{CNCMeCHS}}]$ , were obtained by two methods. The first method comprises the reaction of the anion  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  and

thiazolhalide and the second easier one consists of the reaction of thiazol-2-ylolithium with  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ . The yields obtained with the two different methods were similar.

Protonation or alkylation of  $[(\text{CO})_5\text{MnCNCHCHS}]$  and  $[(\text{CO})_5\text{MnCNCMeCHS}]$  with  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$  or  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  afforded the thiazolinyldene complexes  $[(\text{CO})_5\text{MnCN}(\text{H})\text{CHCHS}]^+$ ,  $[(\text{CO})_5\text{MnCN}(\text{H})\text{CMeCHS}]^+$ ,  $[(\text{CO})_5\text{MnCN}(\text{Me})\text{CHCHS}]^+$  and  $[(\text{CO})_5\text{MnCN}(\text{Me})\text{CMeCHS}]^+$ . The X-ray crystal structures of the two protonated complexes were determined. The packing in the unit differs for the two complexes due to the presence of the methylgroup in the 4-methylthiazolinyldene ligand. In the former situation the molecules are packed in strings with the thiazolylligands parallel to each other, whereas the presence of the methylgroup in the ringsystem resulted in a different packing where only two thiazolligands are parallel to each other.

*Aan my ouers*

---

# Bedankings

---

Ek wil graag my dank uitspreek teenoor almal wat my ondersteun en gehelp het om hierdie tesis te kan doen. In die besonder wil ek veral die volgende persone en instansies bedank:

My Heer en Hemelse Vader vir Sy groot liefde en genade.

My ouers vir hulle eindelose liefde en ondersteuning asook vir al die ongelooflike opofferings wat hulle gemaak het.

My broers Johann, Retief en Jaco vir hulle ondersteuning.

Prof. H.G. Raubenheimer vir sy besondere hulp en leiding.

Dr. S. Cronje vir haar baie hulp en raad.

SASOL vir finansiële hulp.

Mnr. H. Spies en Johan Greyvenstein vir KMR-spektra.

Mej. Truter vir massaspektra.

Catharine, Matthias, Dr. Dave Billing en Prof. G.J. Kruger vir kristalstruktuurbepalings.

---

# Inhoudsopgawe

---

## Hoofstuk 1 – Inleiding

1.1 Algemeen	1
1.2 Karbeenchemie	1
1.3 Sintese van Fischer-tipe karbeenkomplekse	4
1.3.1 Alkilering van litiumasielkomplekse	5
1.3.2 Omskakeling van tradisionele Fischer-tipe karbeenkomplekse	5
1.3.3 Öfele-Lappert-tipe komplekse	6
1.3.3.1 Karbeenkomplekse berei vanaf soute	6
1.3.3.2 Splyting van elektronryk olefiene	7
1.3.4 Nukleofiliese addisie aan karbynkomplekse	8
1.4 Karbeenkomplekse as ligande vir groep IV oorgangsmetaalkomplekse	9
1.5 Tiasoolgroepe as ligande	10
1.6 Doelstellings	15

## Hoofstuk 2 – Anioniese wolfram- en mangaan-karbeenkomplekse as ligande vir sirkonium

2.1 Inleiding	16
2.1.1 Algemene inleiding	16
2.1.2 Karbeenwolframkomplekse	18
2.1.3 Bis(siklopentadiëniel)sirkoniumverbindings	20
2.1.4 Die bereiding van $\text{Cp}_2\text{ZrR}_2$ -tipe komplekse	21
2.1.4.1 Dihaliedkomplekse	22
2.1.4.2 Pseudohaliedkomplekse	22
2.1.4.3 Karboksilaatverbindings	23
2.1.4.4 Sulfied-, tiolaat- en senaatverbindings	23
2.1.4.5 Ligande wat stikstof bevat	24

2.1.4.6 Fosfidoligande	24
2.1.4.7 Dialkiel- en diarielkomplekse	25
2.1.4.8 Halogeen(alkiel)komplekse	26
2.1.4.9 Alkoksiede	27
2.1.5 Heterodimetalliese sisteme wat groep 4 metale bevat	29
2.1.6 Doelstellings	34
2.2 Resultate en bespreking	35
2.2.1 Die bereiding van $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{OZrClCp}_2]$ (1)	35
2.2.2 Die spektroskopiese karakterisering van $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{OZrClCp}_2]$ (1)	36
2.2.2.1 KMR-spektroskopie	36
2.2.2.2. Massaspektroskopie	39
2.2.2.3 Infrarooi Spektroskopie	40
2.2.2.4 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{OZrCp}_2\text{Cl}]$ (1)	41
2.2.3 Die bereiding van $[\text{CpMn}(\text{CO})_2=\text{C}(\text{Me})\text{OZrClCp}_2]$ (2)	47
2.2.4 Die spektroskopiese karakterisering van $[\text{CpMn}(\text{CO})_2=\text{C}(\text{Me})\text{OZrClCp}_2]$ (2)	48
2.2.4.1 KMR-spektroskopie	48
2.2.4.2 Infrarooispektroskopie	49
2.3 Gevolgtrekking	50
2.4 Eksperimenteel	51
2.4.1 Algemeen	51
2.4.2 Bereidings	51
2.4.2.1 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{Me})(\text{OZrCp}_2\text{Cl})\}]$ (1)	51
2.4.2.2 Bereiding van $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{C}(\text{Me})(\text{OZrCp}_2\text{Cl})\}]$ (2)	52
2.4.2.3 Struktuur van $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{Me})(\text{OZrCp}_2\text{Cl})\}]$ (1)	53

### Hoofstuk 3 – Katalitiese reaksies van 'n reeks siklopentadiënielsirkoniumverbindings

3.1 Inleiding	54
3.1.1 Algemene inleiding	54
3.1.2 Algemene meganisme van polimerisasie	55
3.1.3 Die aktiewe spesie vir katalitiese aktiwiteit	57
3.1.4 Die rol van MAO (Metielaluminiumoksaan)	58
3.1.5 Aktivering met MAO	60



3.1.5	Oligomerisasie	61
3.1.6	Doelstellings	62
3.2	Resultate en bespreking	64
3.2.1	Algemeen	64
3.2.2	Polimerisasie van etileen	64
3.2.2.1	KMR-spektroskopie	64
3.2.2.2	Smeltpuntbepaling	65
3.2.3	Oligomerisasie van 1-penteen	66
3.3	Opsomming	69
3.4	Eksperimenteel	70
3.4.1	Algemeen	70
3.4.2	Polimerisasiereaksies	70
3.4.2.1	Polimerisasie van etileen met $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$	70
3.4.2.2	Polimerisasie van etileen met $[(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{Me})\text{OZrCp}_2\text{Cl}\}]$ (1)	71
3.4.2.3	Polimerisasie van etileen met $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OMe})\text{Cl}]$	71
3.4.3	Oligomerisasiereaksies	71
3.4.3.1	Oligomerisasie van 1-penteen met $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$	71
3.4.3.2	Oligomerisasie van 1-penteen met $[(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{Me})\text{OZrCp}_2\text{Cl}\}]$ (1)	72
3.4.3.3	Oligomerisasie van 1-penteen met $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OMe})\text{Cl}]$	72
 <b>Hoofstuk 4 – Pentakarbonieltiasolielmangaankomplekse</b>		
4.1	Inleiding	73
4.1.1	Oorgangsmetaalkomplekse met pseudo-aromatiese ligande	73
4.1.2	Pentakarbonielalkielmangaankomplekse	75
4.1.3	Pentakarbonielariel- en pentakarbonielvinielmangaankomplekse	77
4.1.3	Mangaankomplekse met heterosikliese ligande	79
4.1.4	Doelstellings	81
4.2	Resultate en bespreking	83
4.2.1	Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{\text{C}=\text{NCHCHS}}\}$ (3), $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{\text{C}=\text{NCMeCHS}}\}]$ (4)	83
4.2.2	Die spektroskopiese karakteriseringbereiding van $(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{\text{C}=\text{NCHCHS}}\}$ (3), $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{\text{C}=\text{NCMeCHS}}\}]$ (4)	86

4.2.2.1 KMR-spektroskopie	86
4.2.2.2 Massaspektroskopie	90
4.2.2.3 Infrarooi spektroskopie	91
4.3 Gevolgtrekkings	94
4.4 Eksperimenteel	96
4.4.1 Algemeen	96
4.4.2 Bereidings	96
4.4.2.1 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CNCHCHS}}\}]$ (3) – Metode 1	96
4.4.2.2 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CNCHCHS}}\}]$ (3) – Metode 2	97
4.4.2.3 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CNCMeCHS}}\}]$ (4) – Metode 1	98
 <b>Hoofstuk 5 – Karbeenkomplekse van mangaan(0)</b>	
5.1 Inleiding	98
5.1.1 Algemene inleiding	98
5.1.2 Karbeenkomplekse met heterosikliese ligande	99
5.1.3 Karbonielmangaankarbeenkomplekse	104
5.1.4 Doelstellings	109
5.2 Resultate en bespreking	110
5.2.1 Die bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN(H)CHCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (5), $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN(H)CMeCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (6)	110
5.2.2 Die spektroskopiese karakterisering van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN(H)CHCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (5), $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN(H)CMeCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (6)	112
5.2.2.1 KMR-spektroskopie	112
5.2.2.2 Infrarooi spektroskopie	116
5.2.3 Die bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN(Me)CHCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (7), $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN(Me)CMeCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (8)	118
5.2.4 Die spektroskopiese karakterisering van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN(Me)CHCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (7), $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN(Me)CMeCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (8)	120
5.2.4.1 KMR-spektroskopie	120
5.2.4.2 Infrarooi spektroskopie	124

5.3	Kristalstruktuurbepalings	126
5.3.1	Kristal- en molekulêre struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN}(\text{H})\text{CHCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (5)	126
5.3.2	Kristal- en molekulêre struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN}(\text{H})\text{CMeCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (6)	131
5.4	Gevolgtrekking	135
5.5	Eksperimenteel	136
5.5.1	Algemeen	136
5.5.2	Bereidings	137
5.5.2.1	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN}(\text{H})\text{CHCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (5)	137
5.5.2.2	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN}(\text{Me})\text{CHCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (7)	137
5.5.2.3	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN}(\text{H})\text{CMeCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (6)	138
5.5.2.4	Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN}(\text{Me})\text{CMeCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (8)	138
5.5.2.5	Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN}(\text{H})\text{CHCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (5)	138
5.5.2.6	Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN}(\text{H})\text{CMeCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (7)	139

---

# Afkortings

---

Å	Ångstrom ( $10^{-10}$ m)
Bu <sup>t</sup>	Tersiêre butiel
Cp	Siklopentadiëniel
Cp'	Metielsiklopentadiëniel
Cp <sup>*</sup>	Pentametielsiklopentadiëniel
dpm	Dele per miljoen
Et	Etiel
IR	Infrarooi
KMR	Kernmagnetiese resonans spektrometrie
MAO	Metielaluminiumoksaan
Me	Metiel
MS	Massaspektrometrie
Ph	Feniël
Pr <sup>i</sup>	Isopropiël
R	Alkiel- of ariëlgroep
THF	Tetrahidrofuraan

IR:	m	medium
	s	sterk
	sw	swak

KMR:	δ	Chemiese verskuiwing
	d	Doeplet
	m	Multiplet
	s	Singulet
	t	Triplet

# HOOFSTUK 1

---

## Inleiding

---

### 1.1 Algemeen

In hierdie hoofstuk word 'n kort agtergrond gegee oor karbeenchemie asook oor die spesifieke gebiede in die organometaalchemie wat gedurende hierdie ondersoek ter sake is. Elke hoofstuk bevat 'n meer omvattende inleiding oor die spesifieke onderwerpe wat daarin bespreek word, asook doelstellings vir die onderskeie neweprodukte.

### 1.2 Karbeenchemie

Karbeenkomplekse bevat formele metaal-koolstof dubbelbindings en het die algemene formule  $L_nM=C(X)(Y)$  waar X en Y 'n verskeidenheid van atome of groepe kan wees. Fischer het in 1964 die eerste isoleerbare karbeenkompleks rasioneel uit wolframheksakarboniel gesintetiseer.<sup>1</sup> Tans is karbeenkomplekse vir die meeste oorgangsmetale bekend.

'n Wye verskeidenheid ligande, insluitende die prototipe  $:CH_2$  (natuurlik in 'n gestabiliseerde vorm), is al gebruik in die sintese van karbeenkomplekse. Die meerderheid komplekse bevat een of twee sterk elektronegatiwe heteroatome soos O, S, of N wat direk aan die karbeenkoolstof gebind is. In die algemeen staan hierdie komplekse bekend as Fischer-tipe karbeenkomplekse. Fischer-tipe karbeenkomplekse is elektrofilies van aard aangesien nukleofiele aanval op die karbeenkoolstofatoom kan plaasvind.

---

<sup>1</sup> E.O.Fischer, A.Maasböl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1964, 3, 580.

'n Ander tipe karbeenkomples waarin net koolstof- en waterstofatome aan die karbeenkoolstof gebind is, staan bekend as Schrock-tipe karbeenkomplesse. Hierdie komplesse ondergaan as 'n reël elektrofiliese aanval op die karbeenkoolstof en word gevolglik as nukleofiele spesies beskou. 'n Paar eienskappe van Fischer en Schrock-tipe karbeenkomplesse word in Tabel 1.2.1 opgesom.

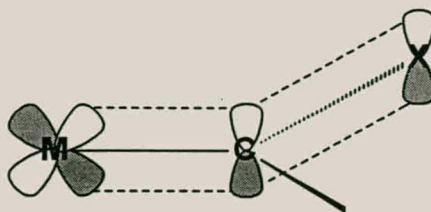
**Tabel 1.2.1** Eienskappe van Fischer- en Schrock-tipe komplesse

Eienskap	Fischer tipe	Schrock-tipe
Tipe metaal	Middel tot laat oorgangsrreeksmetale	Vroeë oorgangsrreeksmetale
Substituentte aan C <sub>karbeen</sub>	Ten minste een heteroatoom	H of 'n alkiel
Ander ligande aan die metaalatoom	Goeie $\pi$ -akseptore, bv. CO	Goeie $\pi$ - of $\sigma$ -donors, bv. Cp, Cl
Elektronreël	18	10 – 18
Chemiese gedrag	Nukleofiliese aanval op C <sub>karbeen</sub>	Elektrofiliese aanval op C <sub>karbeen</sub>

Schrock-tipe karbeenkomplesse vind geen toepassing in hierdie studie nie en sal gevolglik nie verder bespreek word nie.

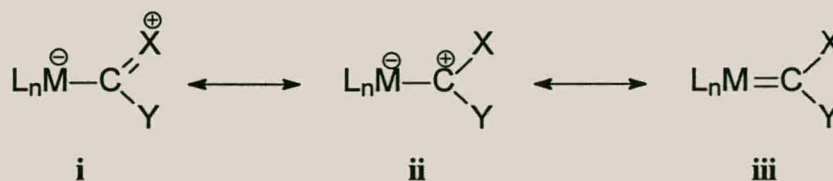
Karbeenkomplesse waarin 'n sterk elektronegatiewe atoom soos S, O of N aan die karbeenkoolstof gebind is, is as 'n reël meer stabiel as karbeenkomplesse wat nie sulke atome bevat nie. Die stabiliteit van 'n karbeenkomples word verhoog wanneer die sterk elektronegatiewe X- of Y-atoom kan deelneem aan 'n  $\pi$ -binding om 'n gedelokaliseerde, drietomige  $\pi$ -sisteem te vorm wat die *d*-orbitale van die metaal en die *p*-orbitale van die heteroatoom gebruik. 'n Voorbeeld van so 'n sisteem word in Figuur 1.2.1 getoon.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> G.L.Miessler, G.O.Spessard, in *Organometallic Chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, 1996, p.120.



**Figuur 1.2.1**  $\pi$ -Binding in karbeenkomplekse

Die eenvoudigste benadering wat gevolg kan word om die struktuur van metaalkarbeenkomplekse te verstaan is die resonansteorie. Die drie strukture in Figuur 1.2.2 is moontlike bydraende resonansstrukture van metaalkarbeenkomplekse. Eksperimente en berekeninge van die rotasie-energieë om die  $M-C_{\text{karbeen}}$ -binding is al uitgevoer en het getoon dat strukture i en ii in Figuur 1.2.2 die belangrikste bydraende strukture vir Fischer-tipe karbeenkomplekse is.<sup>3</sup>



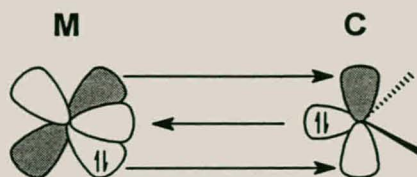
**Figuur 1.2.2** Resonansstrukture van 'n Fischer-tipe karbeenkompleks

Nog 'n benadering ten opsigte van binding en die struktuur van karbeenkomplekse behels die interaksie van gelokaliseerde orbitale van die metaal en die koolstofatoom. Die elektrofiliese karbeenkompleks kan gesien word as die resultaat van 'n binding tussen 'n singlet vrye karbeen en die metaal (Figuur 1.2.3). Die vrye karbeen tree op as 'n  $\sigma$ -donor deur die gevulde  $sp^2$ -orbitaal van die karbeenkoolstof en as 'n  $\pi$ -akseptor via terugdonasie van elektrone van die gevulde  $d$ -orbitaal van die metaal na die leë  $2p$ -orbitaal van die vrye karbeenkoolstof. Die karbeenkoolstof doneer dus 2 elektrone aan die metaal. Hierdie benadering is analoog aan die binding tussen die metaal en 'n CO-ligand. Die enigste verskil is dat die karbeenligand 'n beter  $\sigma$ -donor en 'n swakker  $\pi$ -akseptor is as CO, en gevolglik is

<sup>3</sup> H.Nakatsuji, J.Ushio, S.Han, T.Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 426.



dit moeilik om te voorspel of die metaal-karbeenbinding sterker of swakker is as die metaal-CO-binding.



**Figuur 1.2.3** Interaksie tussen die orbitale van 'n singulet vrye karbeen en 'n metaal

In die volgende paar afdelings word kortliks 'n agtergrond gegee oor 'n paar aspekte wat van belang is vir hierdie studie. 'n Breedvoeriger bespreking oor die spesifieke onderwerpe word in elke hoofstuk afsonderlik gevoer.

## 1.3 Sintese van Fischer-tipe karbeenkomplekse

In hierdie verhandeling word 'n verskeidenheid organometaalkomplekse, onder andere karbeenkomplekse, en verskillende sintetiese roetes beskryf. Sedert 1964 is honderde oorgangsmetaalkarbeenkomplekse op 'n wye verskeidenheid van metodes berei. Hierdie komplekse speel 'n belangrike rol as reaksie-intermediêre in organiese sintese en in katalitiese prosesse. 'n Groot aantal oorsigartikels rakende hierdie komplekse en toepassings daarvan is al gepubliseer.<sup>4,5,6,7,8</sup> Verskeie oorsigartikels bespreek die verskillende bereidingsmetodes vir karbeenkomplekse.<sup>6,9</sup> In hierdie afdeling word slegs 'n paar van die bereidingsmetodes verwant of soortgelyk aan dié wat in hierdie ondersoek gebruik is bespreek.

<sup>4</sup> F.A.Cotton, C.M.Lukehart, *Prog. Inorg. Chem.*, 1972, **16**, 487.

<sup>5</sup> D.L.Cardin, B.Cetinkaya, M.F.Lappert, *Chem. Rev.*, 1972, **72**, 545.

<sup>6</sup> F.J.Brown, *Prog. Inorg. Chem.*, 1980, **27**, 1.

<sup>7</sup> K.H.Dötz, H.Fischer, P.Hofmann, F.R.Kreissl, U.Schubert, K.Weiss, in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, p.2-68.

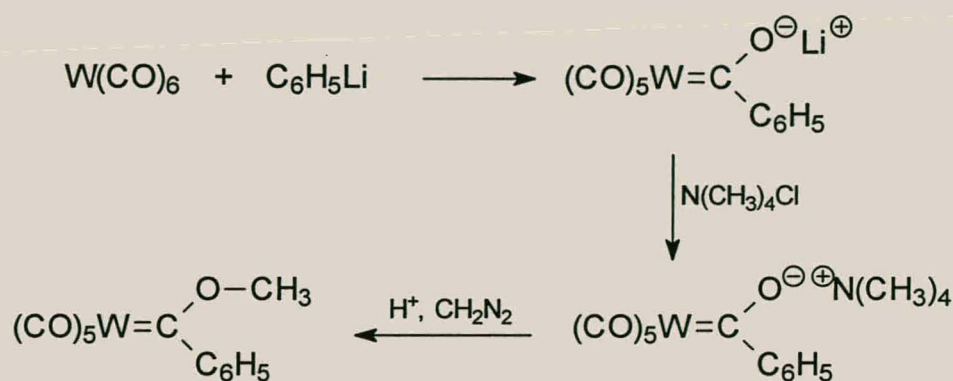
<sup>8</sup> H.Fischer, in *The Chemistry of the Metal Carbon Bond*, Wiley Interscience, New York, 1982, **1**, 181.

<sup>9</sup> D.J.Cardin, B.Cetinkaya, M.F.Lappert, *Chem. Rev.*, 1972, **72**, 545.



### 1.3.1 Alkilering van litiumasielkomplekse

Die metode wat Fischer gevolg het bly steeds die algemeenste om karbeenkomplekse vanuit nie-karbeen voorloperreagense te berei. Hierdie vroegste sintetiese roete vir die bereiding van oorgangsmetaal karbeenkomplekse behels 'n aanval deur 'n nukleofiel op 'n gekoördineerde karbonielligand om 'n anioniese asiellitiumsout te vorm. Die asiellitiumsoute is omgeskakel na die ooreenstemmende tetra-alkielammoniumsoute. Protonering en daaropvolgende alkilering van die ammoniumsout het 'n karbeenkompleks gelever. In Skema 1.3.1 word 'n voorbeeld van so reaksie gegee. In latere werk is die omskakeling na 'n ammoniumsout uitgelaat en direk met die oksoniumsout gealkileer.<sup>10</sup>



Skema 1.3.1

### 1.3.2 Omskakeling van tradisionele Fischer-tipe karbeenkomplekse

In Reaksies 1.3.1 en 1.3.2 word getoon hoe 'n verskeidenheid karbeenkomplekse vanuit oksokarbeenkomplekse berei kan word. Hierdie reaksiemetode is al gebruik om aminokarbeenkomplekse, veral vir primêre- en sekondêre amiene,<sup>11</sup> te berei. Die reaksie werk ook vir tiolate.<sup>12</sup> Fischer en Klabunde het ammoniak deur 'n benseenoplossing van

<sup>10</sup> E.O.Fischer, F.R.Kreißl, T.Lehotkay, in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, W.A. Herrmann, ed., Thieme Medical Publishers, Inc., New York, 1997, vol.3, p.153.

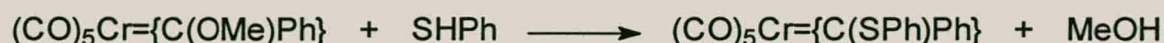
<sup>11</sup> U.Klabunde, E.O.Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7141.

<sup>12</sup> E.O.Fischer, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1970, **24**, 407.

$(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{C}(\text{OMe})\text{Me}\}$  geborrel om  $(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{Me}\}$  te berei en daarna die heelwat stadiger reaksie tussen  $(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{C}(\text{OMe})\text{Me}\}$  en fenielerkaptaan uitgevoer om  $(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{C}(\text{SPh})\text{Me}\}$  te vorm.



**Reaksie 1.3.1**

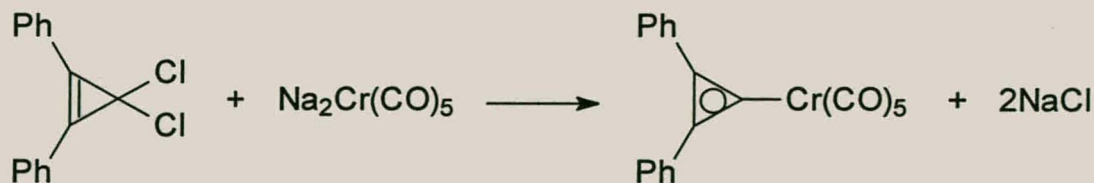


**Reaksie 1.3.2**

### 1.3.3 Öfele-Lappert-tipe komplekse

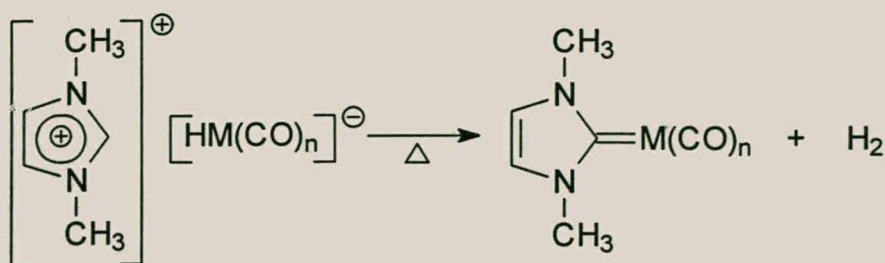
#### 1.3.3.1 Karbeenkomplekse berei vanaf soute

Hierdie reaksies behels die interaksie tussen twee soute om 'n karbeenkompleks en nog 'n produk, gewoonlik 'n sout, te lewer. 'n Voordeel van dié tipe reaksies is dat die suiwering van die karbeenkompleks maklik is aangesien die byprodukte onoplosbaar is in die meeste organiese oplosmiddels. Öfele<sup>13</sup> het 'n verskeidenheid komplekse met behulp van bogenoemde metode berei (Reaksie 1.3.3 en 1.3.4). Alhoewel die kompleks wat in Reaksie 1.3.3 as produk verkry is maar die geaardheid van 'n Schrock-tipe karbeenkompleks het, word dié voorbeeld hier getoon om die reaksiemetode verder te illustreer. Al die komplekse wat deur Öfele berei is, toon besondere hoë termiese en chemiese stabiliteit.



**Reaksie 1.3.3**

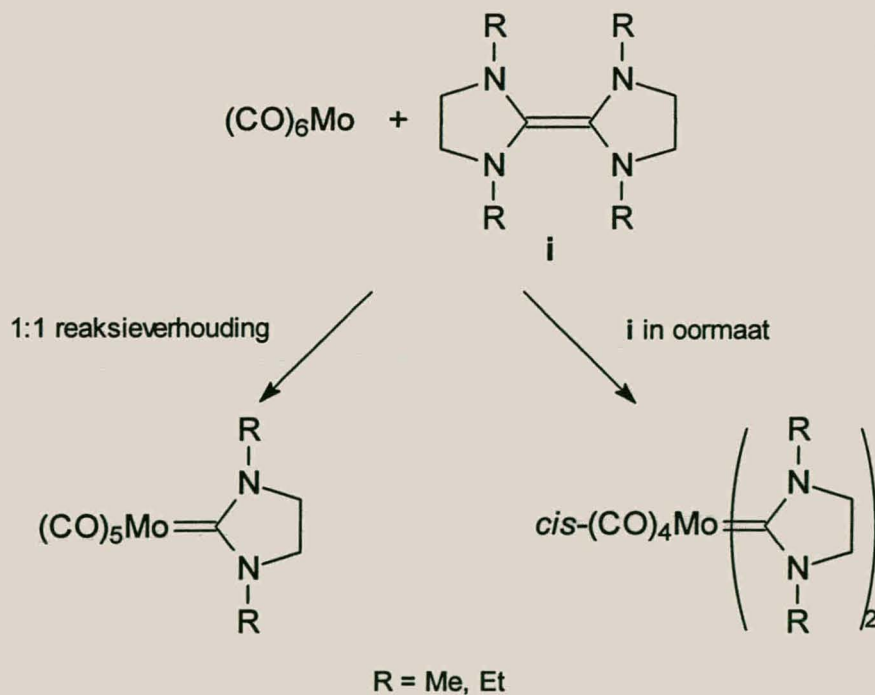
<sup>13</sup> K.Öfele, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1969, 11, 916.


$$M = \text{Cr}, n = 5$$
$$M = \text{Fe}, n = 4$$

### Reaksie 1.3.4

### 1.3.3.2 Splyting van elektronryk olefiene

Verskeie publikasies oor die bereiding van stabiele karbeenkomplesse via elektronryke olefiene soos verbinding **i** in Skema 1.3.2 het al verskyn.<sup>14,15</sup> Die koolstof-koolstof dubbelbinding in verbinding **i** is swak en vertoon dus nukleofiliese karakter. Die reaksie tussen sulke verbinding en oorgangsmetaalkomplesse wat maklik nukleofiliese aanval ondergaan, lewer karbeenkomplesse (Skema 1.3.2).



R = Me, Et

### Skema 1.3.2

<sup>14</sup> M.F.Lappert, P.L.Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, 1272.

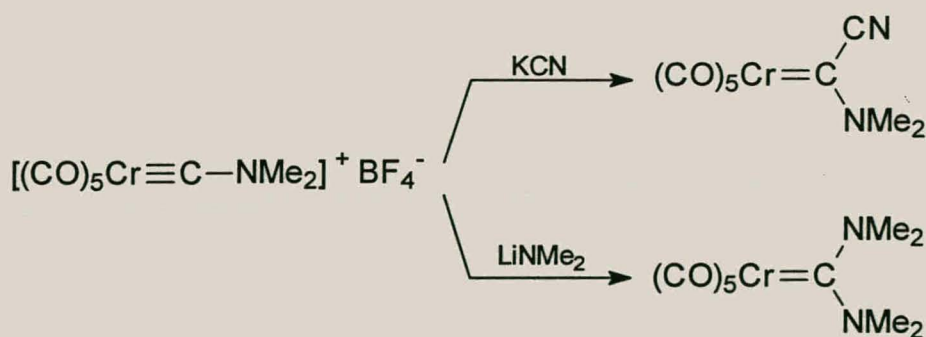
<sup>15</sup> M.F.Lappert, P.L.Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, 1283.



Beide die geel kristallyne produkte van Skema 1.3.2 is verkry nadat die reaksiemengsel by 150 °C gekook is. Neutrale bis-karbeenkomplekse soos in Skema 1.3.2 is ook vir ander metale soos onder andere wolfram<sup>15</sup> op soortgelyke wyse berei om ook geel kristallyne komplekse as produkte in hoë opbrengs te lewer. Die opbrengs van die pentakarbonielkompleks was 70% teenoor die 95% opbrengs wat vir die tetrakarbonielkompleks verkry is.

### 1.3.4 Nukleofiliese addisie aan karbynkomplekse

Fischer se ontdekking van karbynkomplekse in 1973 het gelei tot 'n nuwe metode om karbeenkomplekse te berei.<sup>16,17</sup> Aanvanklik het die sintese van karbynkomplekse die sintese van die ooreenstemmende karbeenkompleks vereis. Die omgekeerde reaksie wat die bereiding van karbeenkomplekse via karbynkomplekse behels blyk dus 'n omslagtige bereidingsmetode te wees, maar dit is dikwels die enigste manier om die spesifieke karbeenkomplekse te berei. Nukleofiele reageer maklik met die karbynkoolstof om karbeenkomplekse as produkte te lewer. 'n Voorbeeld van so reaksie word in Reaksie 1.3.5 getoon.



Reaksie 1.3.5

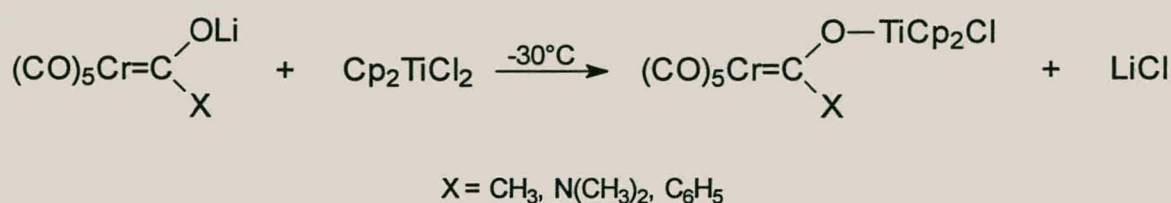
<sup>16</sup> A.J.Hartshorn, M.F.Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 761.

<sup>17</sup> E.O.Fischer, K.Richter, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1975, 14, 345.

## 1.4 Karbeenkomplekse as ligande vir groep IV oorgangsmetaalkomplekse

Karbeenkomplekse as ligande van groep IV oorgangsmetaalkomplekse beslaan een afdeling van hierdie werk. In sulke komplekse wat hier van toepassing is tree 'n Fischer-tipe karbeenkompleks as ligand vir 'n elektronarm toebroodjie-verbinding op. In sulke gevalle is die karbeenheteroatoom dus gebind aan titanoseen- of sirkonoseenmonochloried in plaas van 'n alkielgroep.

Fischer en Fontana<sup>18</sup> en Raubenheimer en Fischer<sup>19</sup> het gedurende die jare sewentig so 'n reeks karbeenkomplekse berei wat chroom en titaan bevat (Reaksie 1.4.1).



**Reaksie 1.4.1**

Grubbs en medewerkers<sup>20</sup> gebruik in 1988 'n dieselfde metode om onder andere twee komplekse  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})\text{OTiCp}^*_2\text{Cl}$  en  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})\text{OZrCp}^*_2\text{Cl}$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) te isoleer en te karakteriseer. 'n Kristalstrukturbepaling is vir die titaankompleks uitgevoer. Die sirkoniumkompleks, met 'n opbrengs drie keer hoër as dié vir die titaankompleks, kon nie gekristaliseer word nie.

Gedurende die tweede helfte van die sewentigerjare het Bercaw en medewerkers<sup>21,22</sup> ook karbeenkomplekse met twee metale ondersoek. Net soos in die huidige ondersoek het Bercaw sirkonium as tweede metaal gebruik. Bercaw en andere se werk word breedvoerig bespreek

<sup>18</sup> E.O.Fischer, S.Fontana, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **40**, 159.

<sup>19</sup> H.G.Raubenheimer, E.O.Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **91**, C23.

<sup>20</sup> R.H.Grubbs, E.V.Anslyn, B.D.Santarsiero, *Organometallics*, **7**, 1988, 2137.

<sup>21</sup> J.E.Bercaw, J.M.Manriquez, D.R.McAlister, R.D.Sanner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 6733.

<sup>22</sup> J.E.Bercaw, J.M.Manriquez, D.R.McAlister, R.D.Sanner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 2716.

in Hoofstuk 2 se inleiding tot die bespreking van die resultate wat in hierdie ondersoek verkry is.

## 1.5 Tiasoolgroepe as ligande

Verskeie heterosikliese ligande speel 'n belangrike rol in die organometaalchemie. In hierdie verhandeling val die fokus op tiasoolgroepe as ligande. Tiasoolderivate kom in biologiese sisteme soos onder andere tiamien (Vitamien B<sub>1</sub>) voor en menige farmaseutiese en industriële toepassings van hierdie verbindings word steeds ywerig ondersoek. Talle nuwe toepassings van hierdie verbindings en hul derivate is onlangs bekend gemaak, onder andere as antikankermiddels, kleurstowwe en vriesweermiddels.<sup>23,24,25</sup>

'n Tiasoolgroep kan deel uitmaak van die karbeenligand in 'n Fischer-tipe karbeenkompleks deur die "klassieke" reaksiemetode te volg wat deur Fischer en Maasböl<sup>1</sup> gebruik is. Raubenheimer en medewerkers<sup>26</sup> het ondersoek ingestel na die reaksie tussen gelitieerde bensotiasool en M(CO)<sub>6</sub> (M = Cr, Mo en W), gevolg deur alkilering. Alkilerings is in THF en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> uitgevoer en 'n reeks komplekse is verkry (Skema 1.5.1). Die oplosmiddel speel 'n belangrike rol in die laaste stap van die reaksie soos gesien kan word met die ringopening van THF as alkilering daarin plaasvind.

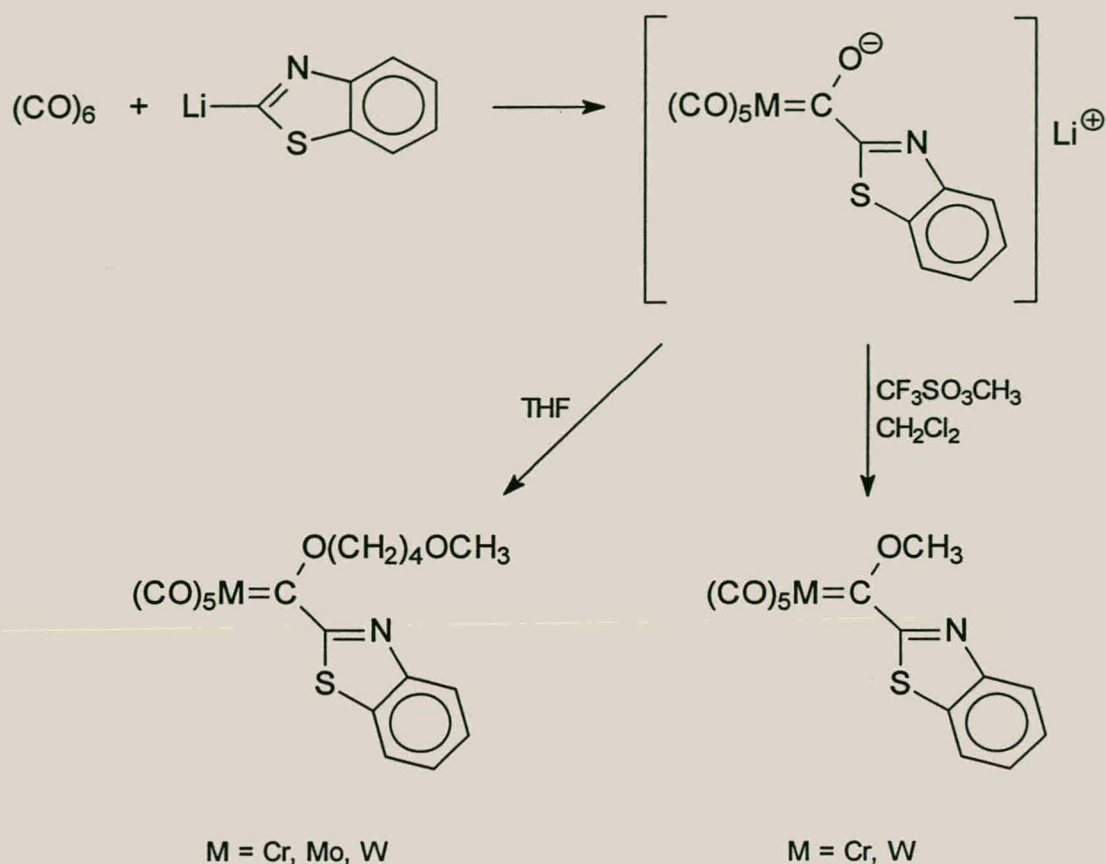
<sup>23</sup> E.K.Marais, *M.Sc verhandeling*, RAU, 1999, p.2.

<sup>24</sup> A.Chimirri, S.Grasso, A.Monforte, P.Monforte, A.Rao, M.Zappala, G.Bruno, F.Nicolo, R.Scopelliti, *Farmaco*, 1997, **52**, 673.

<sup>25</sup> H.Watanabe, S.Sugiyama, *Antifreezing Fluid Compositions*, Jap. Pat. JP 08085782, 1996.

<sup>26</sup> H.G.Raubenheimer, Y.Stander, E.K.Marais, C.Thompson, G.J.Kruger, S.Cronje, M.Deetlefs, *J. Organomet. Chem.*, In die pers.

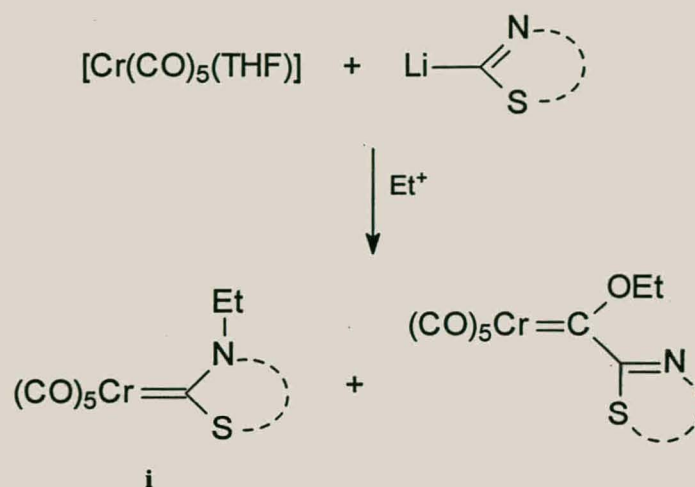




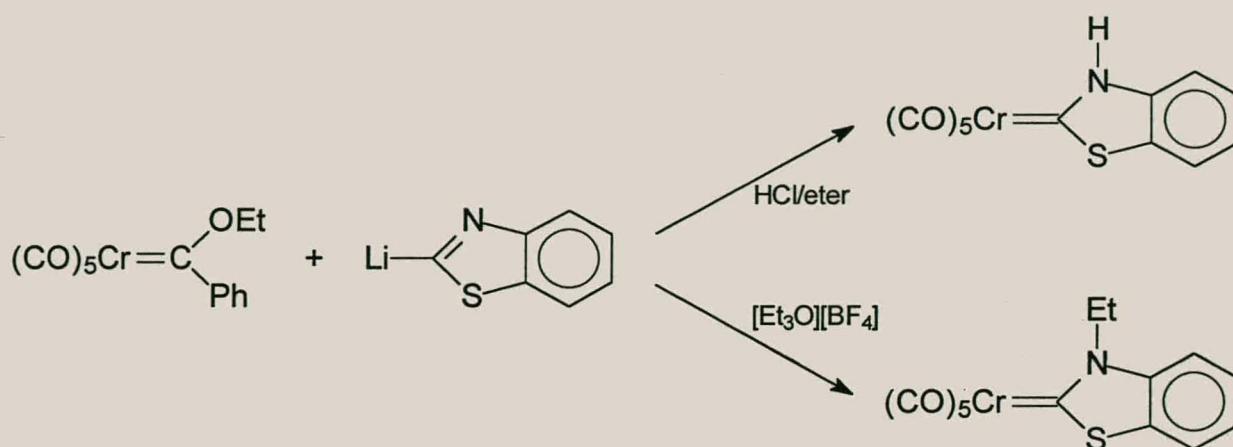
Skema 1.5.1

Die ander moontlikheid is dat die tiasoolgroep die volle karbeenligand uitmaak om 'n Öfele-Lappert-tipe karbeenkompleks te vorm. Soos tevore genoem, is komplekse vanuit imidasole reeds in die sestigerjare deur Öfele en medewerkers<sup>13</sup> berei. In 1985 het Raubenheimer en ander<sup>27</sup> soortgelyke komplekse vanuit tiasole geïsoleer. Die komplekse is egter op 'n ander wyse as dié wat deur Öfele en Lappert gebruik is berei (sien afdeling 1.3.3). Raubenheimer het daarin geslaag om die karbeenkompleks 2-benzotiasoliel-pentakarbonylchrom op twee wyse te berei deur tiasool as voorloperreagens te gebruik. Die eerste bereiding behels die reaksie van benzotiasoliellitium met  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$  (Skema 1.5.2), en in die tweede geval is benzotiasoliellitium en  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}\}]$ , wat reeds 'n karbeenstruktuur besit, gereageer (Skema 1.5.3).

<sup>27</sup> H.G.Raubenheimer, G.J.Kruger, A.van A.Lombard, L.Linford en J.C.Viljoen, *Organometallics*, 1985, 4, 275.



Skema 1.5.2

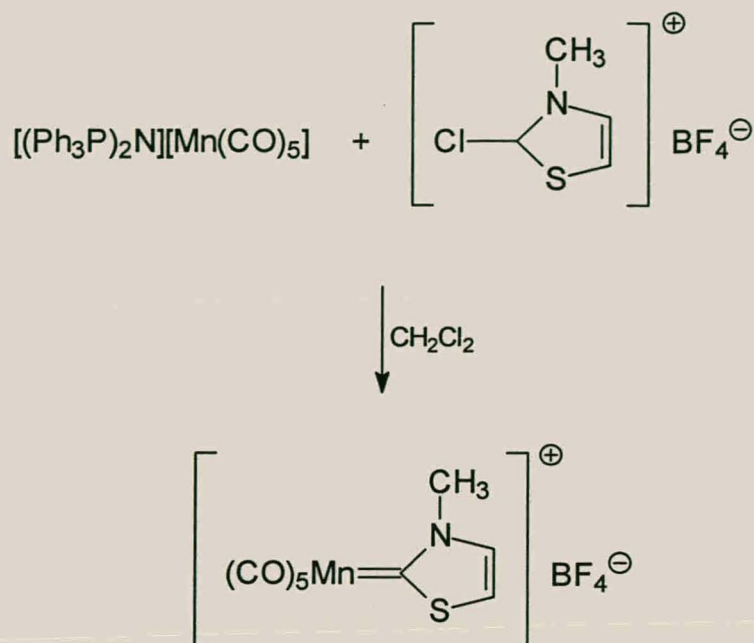


Skema 1.5.3

Stone en medewerkers het gedurende die sewentigerjare Öfele se reaksie van twee soute gebruik om mangaankarbeenkomplekse te verkry. Die kationiese, sikliese mangaankarbeenkomplekse is verkry deur die reaksie van 'n tiasolielchloriedsout met  $[(\text{CO})_5\text{Mn}]\text{PPN}$  in dichlorometaan (Skema 1.5.4).<sup>28</sup> Die kleurlose karbeenkomplekssout is met diëtieleter geëkstraereer.

<sup>28</sup> F.G.A.Stone, P.J.Fraser, W.R.Roper, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1974, 761.



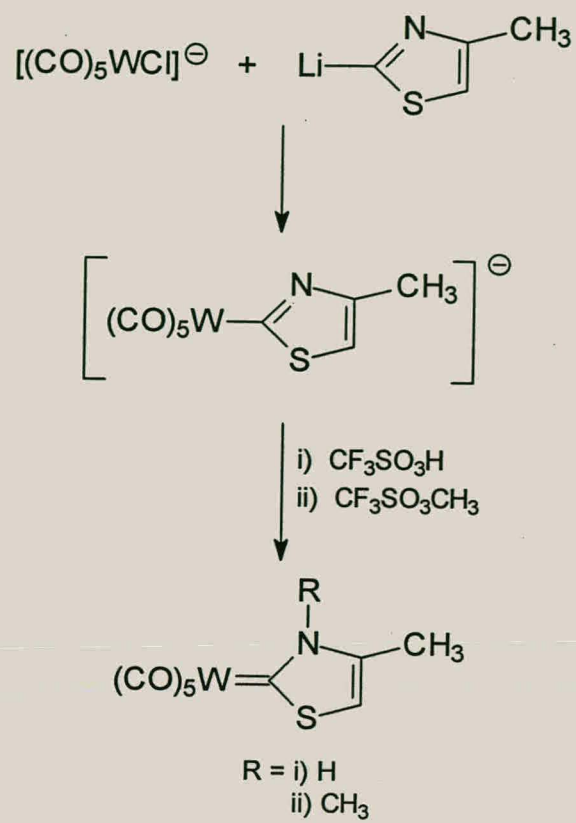


Skema 1.5.4

In hierdie verhandeling is gepoog om soortgelyke mangaankomplekse te berei, maar deur gebruik te maak van 'n alternatiewe bereidingsmetode. Raubenheimer, Scott en medewerkers<sup>29</sup> het in 1992 ysterkarbeenkomplesse, soortgelyk aan die komplesse berei deur Öfele en Lappert, geïsoleer. Die reaksie tussen  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$  en  $\text{LiR}$  ( $\text{R} = 4\text{-metieltiasoliel}$  of  $\text{bensotiasoliel}$ ) gevolg deur protonering met  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  lewer die verlangde kationiese karbeenkomplesse. In 1995 het Desmet en Raubenheimer<sup>30</sup> daarin geslaag om 'n pentakarbonielwolframkompleks met 'n 4-metieltiasolielligand deur middel van halogeensubstitusie uit die reaksie van 4-metieltiasoliellitium en  $[(\text{CO})_5\text{WCl}]^-$  te berei. Die produk van hierdie reaksie was 'n ammoniumwolframkompleks met 'n W-C  $\sigma$ -binding. Hierdie kompleks is daarna onderskeidelik gealkileer of geprotoneer om twee karbeenkomplesse te lewer (Skema 1.5.5).

<sup>29</sup> H.G.Raubenheimer, F.Scott, S.Cronje, P.H.van Rooyen, K.Psotta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 1009.

<sup>30</sup> H.G.Raubenheimer, M.Desmet, *J. Chem. Research (S)*, 1995, 30.



**Skema 1.5.5**

## 1.6 Doelstellings

Die eerste vraag wat ontstaan is of 'n sirkonoseenmonochloried met 'n Fischer-tipe karbeenkompleks as ligand volgens 'n aangepasde metode van Grubbs<sup>20</sup> berei kan word, en of hierdie komplekse na aktivering met metielaluminiumoksied (MAO) katalities aktief ten opsigte van polimerisasie en oligomerisasie sal wees?

Nog 'n vraag wat uit die literatuur gevolg het (en in die tweede del van hierdie verhandeling beantwoord word), is of dieselfde metode as wat Raubenheimer, Scott<sup>29</sup> en Desmet<sup>30</sup> aangewend het, gebruik kan word om mangaankarbeenkomplekse soortgelyk aan dié van Stone<sup>28</sup> te berei. Indien dit wel moontlik is, sal 'n *neutrale* tussenproduk met 'n Mn-C  $\sigma$ -binding geïsoleer word, soortgelyk aan die *anioniese* tussenproduk van wolfram in Skema 1.5.5. Die feit dat die tussenproduk vir mangaan 'n neutrale kompleks is, behoort ook die isolering daarvan te vergemaklik.

# HOOFSTUK 2

---

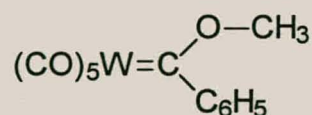
## Anioniese wolfram- en mangaan- karbeenkomplekse as ligande vir sirkonium

---

### 2.1 Inleiding

#### 2.1.1 Algemene inleiding

Die destydse ontdekking dat alkilering van organolitiumaddukte aan metaalkarbonielverbindings lei tot produkte met karbeenagtige ligande, het groot belangstelling in organometaalchemie veroorsaak.<sup>1</sup> Fischer en Maasböl het in 1964 daarin geslaag om rasioneel 'n reeks oorgangsmetaalkarbeenkomplekse te berei (Figuur 2.1.1). Hierdie eerste volledig gekarakteriseerde karbeenkomplekse is 18-elektron spesies waarin die metaalatome lae oksidasietoestande voorkom. Wolfram is as oorgangsmetaal gebruik in hierdie eerste reeks wat deur Fischer en Maasböl gerapporteer is.



**Figuur 2.1.1** Die eerste metaalkarbeenkompleks wat deur Fischer en Maasböl berei is

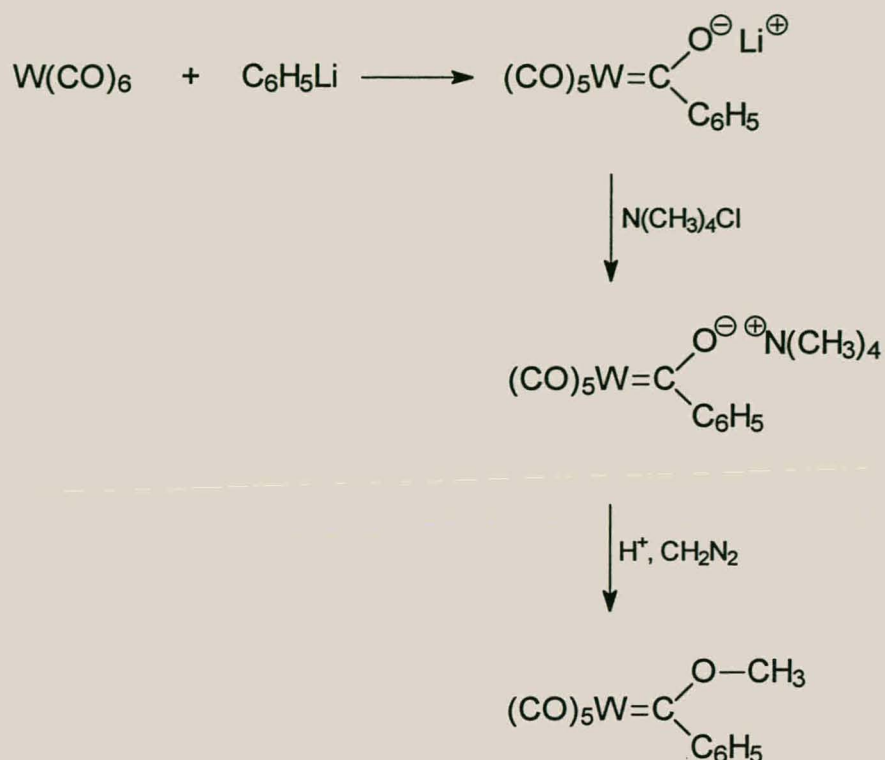
Tydens die reaksie tussen  $\text{W}(\text{CO})_6$  met  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  vind nukleofiliese addisie sonder die eliminasië van CO plaas. Die anioon wat vorm kan as 'n tetrametielammoniumsout geïsoleer

---

<sup>1</sup> E.O.Fischer, A.Maasböl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1964, 3, 580.



word. Protonering en daaropvolgende alkilering lewer die karbeenkompleks  $\text{W(CO)}_5\{\text{C(OC}_6\text{H}_5\text{)CH}_3\}$  (Skema 2.1.1).



Skema 2.1.1

Metaalkarbeenkomplekse met 'n hoogs elektronegatiwe heteroatoom soos N, O (en ook S of Se) direk aan die karbeenkoolstof gebind soortgelyk aan dié in Figuur 2.1.1, staan algemeen bekend as Fischer-karbeenkomplekse. Verskeie sintetiese roetes vir die bereiding van hierdie Fischer-tipe karbeenkomplekse met elektrofiliese karbeenkoolstofatome is deur die jare gebruik.<sup>2,3,4,5,6</sup> Al hierdie sintetiese roetes kan in twee hoofklasse verdeel word, naamlik die

<sup>2</sup> F.A.Cotton, C.M.Lukehart, *Prog. Inorg. Chem.*, 1972, **16**, 487.

<sup>3</sup> F.J.Brown, *Prog. Inorg. Chem.*, 1980, **27**, 1.

<sup>4</sup> H. Fischer, in *The Chemistry of the Metal Carbon Bond*, (S.Patai, Ed.), Wiley Interscience, New York, 1982, **1**, 181.

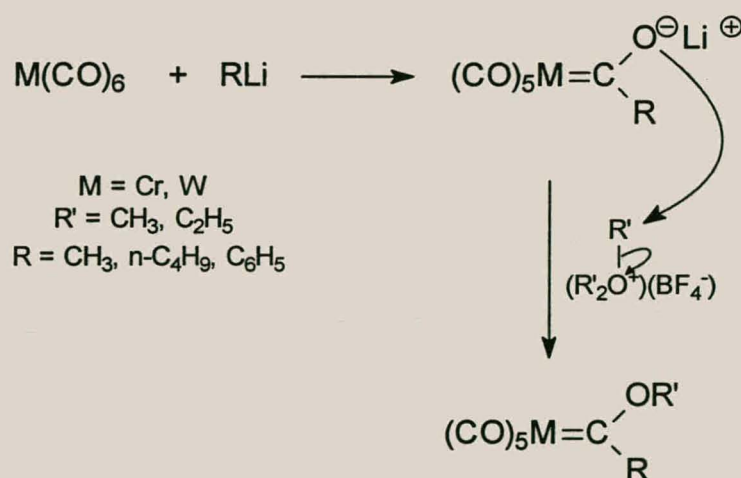
<sup>5</sup> H.Fischer, K.H.Dötz, K.Weiss, P.Hofmann, U.Schubert en F.R.Kreissl, in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, 1-68.

<sup>6</sup> M.A.Gallop, W.R.Roper, *Adv. Organomet. Chem.*, 1986, **25**, 121.

verandering of vervanging van 'n bestaande nie-karbeenligand of die verandering van 'n reeds bestaande karbeenligand. Dit is volledig in verskeie oorsigartikels bespreek.<sup>5</sup>

### 2.1.2 Karbeenwolframkomplekse

Die karbeenkompleks  $W(CO)_5\{C(OCH_3)CH_3\}$  is op soortgelyke wyse as  $W(CO)_5\{C(OC_6H_5)CH_3\}$  (sien afdeling 2.1.1) deur Fischer en Maasböl berei. Die aantal karbeenkomplekse is in die daaropvolgende jare uitgebrei deur ander metale soos byvoorbeeld chroom te gebruik en die ligande te varieër (Skema 2.1.2).<sup>7,8,9</sup> Darensbourg en Darensbourg<sup>10</sup> het Fischer se reeks komplekse uitgebrei deur n-butiel as die R-groep in die ligand te gebruik. Die produk in Skema 2.1.2 is karbeenkomplekse met die algemene formule  $(CO)_5M=C(OR')R$  waar  $M = Cr$  of  $W$ ,  $R' = Me$  of  $C_2H_5$ ,  $R = Me$ ,  $n-C_4H_9$  of  $C_6H_5$ . Die metoksiegroep is ook vervang deur 'n verskeidenheid van amiengroepe. In Skema 2.1.2 word 'n latere bereidingsmetode vanuit die München-navorsingsgroep voorgestel.<sup>9</sup> Meerwein se reagens, 'n 'harde' alkileermiddel, het direkte alkilering van die metallaat moontlik gemaak.



Skema 2.1.2

<sup>7</sup> U.Klabunde, E.O.Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7141.

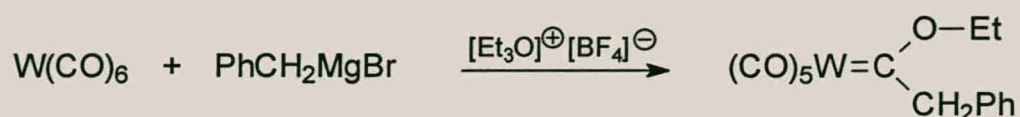
<sup>8</sup> J.A.Connor, E.O.Fischer, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 578.

<sup>9</sup> R.Aumann, E.O.Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1967, **6**, 878.

<sup>10</sup> M.Y.Darensbourg, D.J.Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 32.

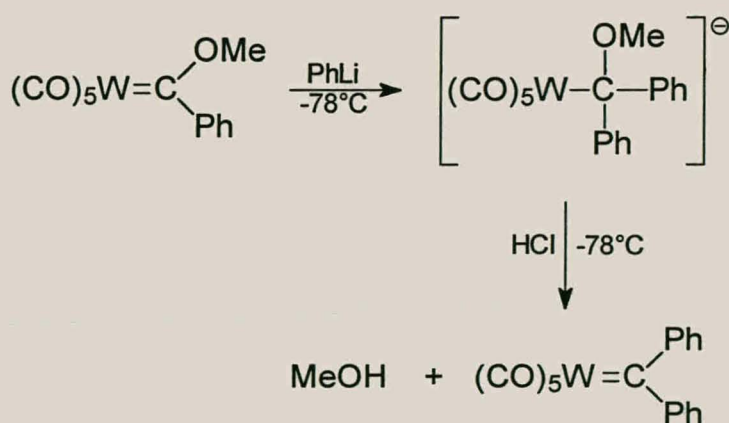
Karbeenkomplekse van Cr, W en Mo is reeds goed bestudeer.<sup>11,12</sup> Wolframkarbeenkomplekse is in baie gevalle meer stabiel as die ooreenkomstige karbeenkomplekse van chroom, maar tog is minder karbeenkomplekse daarvan bekend.

'n Wye verskeidenheid sintetiese roetes is bekend, maar die mees algemene metode bly steeds die alkilering van die reeds genoemde litiumsout deur 'n verskeidenheid van reagense. Grignardreagense in plaas van litiumreagense is ook al in die eerste stap aangewend, maar die opbrengste is oor die algemeen laag (Reaksie 2.1.1).<sup>13</sup>



### Reaksie 2.1.1

'n Unieke wolframkarbeenkompleks sonder 'n stabiliserende heteroatoom is deur Casey en medewerkers<sup>14,15</sup> berei deur  $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}\}$  met PhLi en daarna met HCl by  $-78^\circ\text{C}$  te behandel (Reaksie 2.1.2).



### Reaksie 2.1.2

<sup>11</sup> F.A.Cotton, G.Wilkinson, in *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>de</sup> Uitgawe., John Wiley & Sons, 1988, p. 1139.

<sup>12</sup> *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol 3, Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 1294.

<sup>13</sup> M.Y.Darensbourg, D.J.Darensbourg, *Inorg. Chim. Acta*, 1971, **5**, 247.

<sup>14</sup> C.P.Casey, T.J.Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 5833.

<sup>15</sup> C.P.Casey, T.J.Burkhardt, C.A.Bunnell, J.C.Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 2127.



Die belangrikste wolframkarbeenkomplekse kan dan deur die volgende algemene formules voorgestel word:  $(\text{CO})_5\text{W}=\{\text{C}(\text{OR})\text{R}^1\}$  ( $\text{R}, \text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^n, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{ens.}$ ),<sup>10,12,16</sup>  
 $(\text{CO})_5\text{W}=\{\text{C}(\text{NR}^2\text{R}^3)\text{R}^4\}$  ( $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{ens.}$ ;  $\text{R}^4 = \text{verskeidenheid alkielgroepe}$ )<sup>17,18</sup> en  
 $(\text{CO})_5\text{W}=\{\text{C}(\text{R}^5)\text{R}^6\}$  ( $\text{R}^5, \text{R}^6 = \text{verskeidenheid alkielgroepe}$ )<sup>14,15,19</sup>.

### 2.1.3 Bis(siklopentadiëniel)sirkoniumverbindings

Sedert die begin van die tagtigerjare het belangstelling in die vroeë oorgangsmetale baie toegeneem. Ontwikkeling van die organometaalchemie van groep 4 metale, en dus ook van sirkonium, het geweldige groei getoon, veral aangehelp deur die belangrikheid van hierdie metale as homogene metalloseenkatalisatore vir  $\alpha$ -olefien polimerisasie.

Organo-sirkoniumverbindings kan ingedeel word in twee hoofgroepe, naamlik verbindings wat een of meer siklopentadiënielgroepe of enige ander anioniese  $\pi$ -ligande bevat en verbindings wat geen anioniese  $\pi$ -ligand bevat nie. In hierdie afdeling word slegs kortliks op die sirkoniumverbindings met twee siklopentadiënielgroepe gekonsentreer.

Bis(siklopentadiëniel)komplekse van sirkonium behoort tot die geboë toe broodjieverbinding-groep van die tipe  $[\text{MX}_2(\eta^5\text{-L})_2]$  ( $\text{L} = \text{siklopentadiëniel}$ ). Die X-ligande is altyd loodreg geplaas op die vlak wat deur die metaal en die siklopentadiënielligande lê. In alle gevalle is die twee X-ligande loodreg op die vlak deur die metaal M en die twee siklopentadiënielringe (L). Die metaal, M, se invloed op die X-M-X-bindingshoeke hang af van die d-elektronkonfigurasie van die metaal. Vir sirkonium wissel die X-Zr-X-bindingshoek gewoonlik tussen  $85^\circ$  tot  $88^\circ$ <sup>20</sup> en dit stem redelik goed ooreen met die voorspelling uit molekuulorbitaal-berekeninge.<sup>21</sup> Die hoek tussen die metaal en die twee

<sup>16</sup> E.O.Fischer, A.Maasböl, *Chem. Ber.*, 1967, **100**, 2445.

<sup>17</sup> E.Moser, E.O.Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 1969, **16**, 275.

<sup>18</sup> K.H.Dötz, *Chem. Ber.*, 1977, **110**, 78.

<sup>19</sup> E.O.Fischer, W.Held, F.R.Kreissl, A.Frank, G.Huttner, *Chem. Ber.*, 1977, **110**, 656.

<sup>20</sup> K.Prout, T.S.Cameron, R.A.Forder, S.R.Critchley, B.Denton, G.V.Rees, *Acta Crystallogr.*, 1974, **B30**, 2290.

<sup>21</sup> J.W.Lauher, R.Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 1729.



siklopentadiënielringe daarenteen, bly redelik konstant in die omgewing van  $130^\circ$ . Hierdie hoek word heel moontlik beheer deur die wedersydse afstoting van die waterstofatome op beide siklopentadiënielringe. Die oriëntasie van die twee siklopentadiënielringe relatief tot mekaar hang ook af van die twee X-ligande. 'n Ondersoek van die twee dihalied komplekse  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  en  $\text{Cp}_2\text{ZrF}_2$  toon 'n verskil in die oriëntasie van die twee ringe (Figuur 2.1.2)<sup>22</sup> wat daarop dui dat beide die verspreide- en versteekte vorme energeties moontlik is.



**Figuur 2.1.2** Ring konfigurasies van twee bis(siklopentadiëniel)sirkoniumverbindings

#### 2.1.4 Die bereiding van $\text{Cp}_2\text{ZrR}_2$ -tipe komplekse

'n Wye verskeidenheid sintetiese roetes vir die bereiding van organometaalkomplekse van groep 4 metale, onder andere sirkonium, is bekend.<sup>23</sup> 'n Groot aantal verskillende ligande (X) is al in bis(siklopentadiëniel)sirkonium verbindings van die algemene vorm  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrX}_2$  gebruik.<sup>24</sup> Onder hulle tel haliede,<sup>25,26,27</sup> pseudohaliede en nitrate,<sup>28,29</sup> alkoksiede (eerste gepubliseer in die patent-literatuur),<sup>30,31</sup> karboksilate,<sup>32</sup> ligande met swawelatome of seleniumatome,<sup>33</sup> ligande met stikstofatome,<sup>34</sup> ligande met fosfor donoratome,<sup>35</sup>

<sup>22</sup> M.A.Bush, G.A.Sim, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 2225.

<sup>23</sup> K.Mashima, in *Synthesis of Organometallic Compounds*, (S.Komiya, red.), John Wiley & Sons Ltd, 1997, p. 75.

<sup>24</sup> *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol 3, Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 568.

<sup>25</sup> G.Wilkinson, J.M.Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4281.

<sup>26</sup> G.Wilkinson, P.L.Pauson, J.M.Birmingham, F.A.Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 1953.

<sup>27</sup> P.M.Druce, B.M.Kingston, M.F.Lappert, T.R.Spalding, R.C.Srivastava, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 2106.

<sup>28</sup> R.S.P.Coutts, P.C.Wailes, *Aust. J. Chem.*, 1971, **24**, 1075.

<sup>29</sup> J.L.Burmeister, E.A.Deardorff, A.Jensen, V.H.Christiansen, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 58.

<sup>30</sup> R.D.Gorsich, *U.S.Pat.* 2 952 697 (1960); (*Chem. Abstr.*, 1961, **55**, 14 479).

<sup>31</sup> D.R.Gray, C.H.Brubaker, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 2143.

<sup>32</sup> J.J.Howe, T.J.Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 7342.

<sup>33</sup> H.Köpf, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **14**, 353.

alkielgroepe,<sup>36,37,38</sup> arielgroepe<sup>36</sup> en 'n verskeidenheid van kombinasies van die verskillende ligandtipies.

#### 2.1.4.1 Dihaliedkomplekse

Een van die metodes wat gebruik kan word om dihalied sirkoniumverbindings te berei is die reaksie tussen siklopentadiëniel-Grignardverbindings en sirkoniumtetrahaliede.<sup>25,26</sup> Reid en Wailes<sup>39</sup> het die reaksie tussen  $\text{ZrCl}_4$  en magnesiumsiklopentadiëniel gebruik om  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  te berei. Van al die dihaliedsirkonoseenverbindings is  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  die maklikste om te berei en word dan ook gebruik om  $\text{Cp}_2\text{ZrBr}_2$  en  $\text{Cp}_2\text{ZrI}_2$  te verkry. Druce en medewerkers<sup>27</sup> het die diiodied en dibromiedverbindings berei deur die reaksie tussen die ooreenstemmende boortrihalied en  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (Reaksie 2.1.3).  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  word in baie ander reaksies as uitgangstof gebruik.



#### Reaksie 2.1.3

#### 2.1.4.2 Pseudohaliedkomplekse

Die pseudohaliedkomplekse  $\text{Cp}_2\text{ZrX}'_2$  ( $\text{X}' = \text{NCS}, \text{NCO}, \text{N}_3, \text{N}(\text{CN})_2, \text{C}(\text{CN})_3, \text{C}(\text{CN})_2(\text{NO})$ ) word maklik berei uit die reaksie tussen  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  en soute van pseudohaliede (Reaksie 2.1.4).<sup>28,29,40</sup> 'n Verskeidenheid polêre oplosmiddels soos aseton, dichlorometaan en THF is in hierdie reaksies gebruik.

<sup>34</sup> G.Chandra, M.F.Lappert, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 1940.

<sup>35</sup> J.Ellerman, F.Poersch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1967, 6, 355.

<sup>36</sup> E.Samuel, M.D.Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 6263.

<sup>37</sup> J.L.Atwood, G.K.Barker, J.Holton, W.E.Hunter, M.F.Lappert, R.Pearce, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 6645.

<sup>38</sup> M.F.Lappert, P.I.Riley, P.I.W.Yarrow, J.L.Atwood, W.E.Hunter, M.J.Zawarotko, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 814.

<sup>39</sup> A.F.Reid, P.C.Wailes, *Aust. J. Chem.*, 1966, 19, 309.

<sup>40</sup> R.S.P.Coutts, P.C.Wailes, *Aust. J. Chem.*, 1966, 19, 2069.





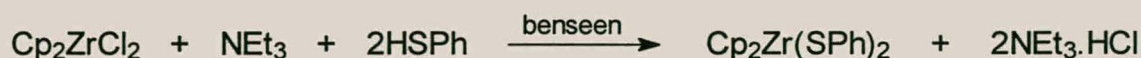
#### Reaksie 2.1.4

##### 2.1.4.3 Karboksilaatverbindinge

Sirkonoseen karboksilaatverbindinge kan op verskeie metodes berei word. Die reaksie tussen  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  en perfluorokarboksilate lewer  $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{OC}(\text{O})\text{R}\}_2$  ( $\text{R} = \text{CF}_3$  of  $\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), terwyl die reaksie tussen  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  en 'n natrium- of silwersout van 'n karboksielsuur  $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{OC}(\text{O})\text{R}\}\text{Cl}$  as produk lewer.<sup>32</sup>  $\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3\}_2$  kan ook berei word deur die reaksie tussen  $(\text{Cp}_2\text{ZrH}_2)_n$  en oormaat suur.<sup>41</sup> Hierdie komplekse toon in 'n mate ooreenkomste met die nuwe verbindinge wat later beskryf word as die karboksilaatligand deur 'n metaalgroep vervang word.

##### 2.1.4.4 Sulfied-, tiolaat- en selenaatverbindinge

Sirkonoseenverbindinge met swawel of selenium word berei deur  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  met  $\text{HSPH}$  of  $\text{HSePh}$  in die teenwoordigheid van 'n amien te laat reageer (bv. Reaksie 2.1.5).<sup>32</sup>



#### Reaksie 2.1.5

Deur die tiolaat te verander word ander sirkonoseenkomplekse verkry. McCall en Shaver het die reaksie tussen  $\text{H}_2\text{S}$  en  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  uitgevoer en  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SH})_2$  as produk geïsoleer.<sup>42</sup>

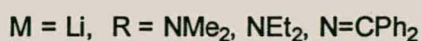
<sup>41</sup> P.C.Wailes, H.Weigold, *J. Organomet. Chem.*, 1970, **24**, 413.

<sup>42</sup> J.M.McCall, A.Shaver, *J. Organomet. Chem.*, 1980, **193**, C37.

Tiolaat- en selenaatkomplekse is sensitief ten opsigte van lug en vogtigheid en in oplossing vorm hul met suurstof redelik maklik 'n gebrugde dimeer van die tipe [ $\{\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SPh})\}_2\text{O}$ ]. Die meeste van die komplekse is monomere maar polimeriseer in oplossing en ook in die vaste vorm soos die kristalle verouder.<sup>33</sup> Chelaatverbindings berei uit ditiol is geneig om meer stabiel as bis(tiolaat)verbindings te wees. 'n Verskeidenheid metodes vir die bereiding van chelaatverbindings soos  $\text{Cp}_2\text{ZrS}_5$  is bekend.<sup>41</sup> Die reaksie tussen  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  en 'n  $\text{Li}_2\text{S}_2/3\text{S}$ -mengsel in THF word meestal gebruik vir die sintese van  $\text{Cp}_2\text{ZrS}_5$ . Die reaksie tussen  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SH})_2$  en die oordragsreagens  $\text{N}'\text{-S-N}'$  ( $\text{N}'$  = bensimidiasool) gee ook  $\text{Cp}_2\text{ZrS}_5$  as produk. Die vyf swawelatome is in 'n sikloheksaanvormige ring in die stoelkonformasie.<sup>42</sup>

#### 2.1.4.5 Ligande wat stikstof bevat

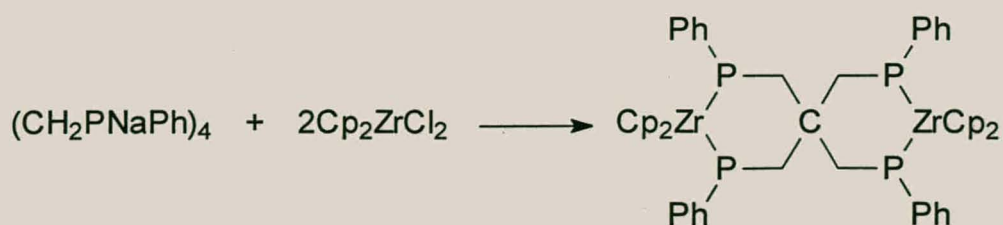
Verskeie komplekse met ligande waarin die stikstof as donoratoom optree, is bekend. As uitgangstof is  $\text{Cp}_2\text{ZrX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) en 'n verskeidenheid van litium- en natriumsoute gebruik (Reaksie 2.1.6).<sup>34</sup> Vir die amiede of imiede wat gebruik is, is die reeks organiese groepe  $\text{Y} = -\text{NMe}_2, \text{NEt}_2, \text{N}=\text{CPh}_2$  of die litiumsout van difenileenimien (deur deprotonering verkry). Vir die natriumsoute ( $\text{Na-R}$ ) is die organiese R-groep gedeprotoneerde pirrool, indool of ftaalimien.



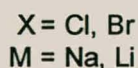
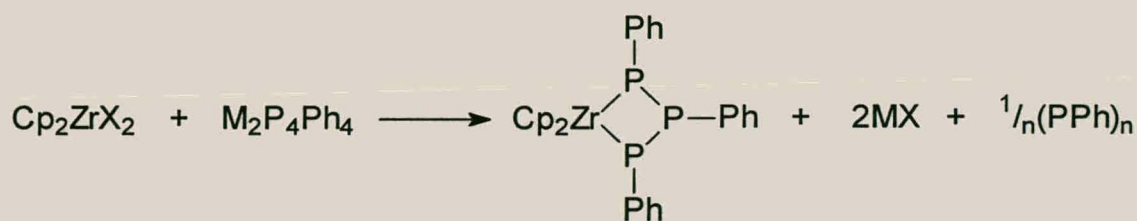
#### Reaksie 2.1.6

#### 2.1.4.6 Fosfidoligande

Min sirkoniumkomplekse met fosfidoligande is bekend. Die reaksie wat Ellerman en Poersch in 1967 uitgevoer het, het die spirokompleks in Reaksie 2.1.7 as produk gelewer.<sup>35</sup>

**Reaksie 2.1.7**

Die reaksie tussen 'n sirkonoseendihaliëd en 'n di(alkali)tetrafenieltetrafosfaat gee 'n produk (60 % opbrengs) soos wat in Reaksie 2.1.8 gesien kan word.<sup>43</sup>

**Reaksie 2.1.8****2.1.4.7 Dialkiel- en diariëlkomplekse**

Verskeie dialkiëlderivate van sirkonoseen is bekend. Die kompleks  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  word verkry uit die reaksie tussen  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  met  $\text{MeLi}$ .<sup>44</sup> Die dimetielkompleks word as wit kristalle geïsoleer.<sup>45</sup> Hierdie dimetielkompleks is een van 'n reeks komplekse met die algemene formule  $\text{Cp}_2\text{ZrR}^1\text{R}^2$  ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ,<sup>36</sup>  $\text{Bu}^n$ ,<sup>46</sup>  $\text{CH}_2\text{Bz}$ ,<sup>47</sup>  $\text{Ph}$  of die gemengde komplekse  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{siklobutiel}$ <sup>48</sup>).

<sup>43</sup> K.Issleib, G.Wille, F.Krech, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1972, **11**, 527.

<sup>44</sup> J.M.Atkinson, P.B.Brindley, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **411**, 131.

<sup>45</sup> P.C.Wailes, H.Weigold, A.P.Bell, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **34**, 155.

<sup>46</sup> J.Y.Corey, X.H.Zhu, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **439**, 1.

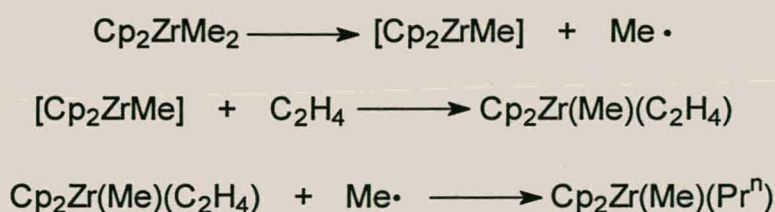
<sup>47</sup> R.A.Takahashi, Y.Nitto, T.Seki, M.Saburi, E.Negishi, *Chem. Lett.*, 1990, 2259.

<sup>48</sup> R.A.Fisher, S.L.Buchwald, *Organometallics*, 1990, **9**, 871.



Vir ander alkielgroepe is die reaksiemetode aangepas. Sirkonoseenkomplekse met groot ligande (soos  $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ) kan berei word deur die alkileringsreagens in 10% oormaat te gebruik in vergelyking met die presiese stoïgiometrie verhoudings wat andersins aangewend word. Die litiumsout  $[\text{Li}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$  van die ligand of die Grignardverbinding  $[\text{MgCl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$  kan met die sirkonoseendihalied gereageer word om  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  as produk te lewer.<sup>49</sup>

Die reaksie tussen  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  en etileen om  $\text{Cp}_2\text{ZrMePr}^i$  te berei word fotolities in benseen gekataliseer (Reaksie 2.1.9).<sup>50</sup>



#### Reaksie 2.1.9

#### 2.1.4.8 Halogeen(alkiel)komplekse

Halogeen(alkiel)sirkonoseenverbindinge kan berei word deur die reaksie van  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  met organolitium- of organomagnesiumverbindinge onder gekontroleerde toestande en met inagneme van die reaksie-stoïgiometrie. Wielstra en medewerkers het so 'n reeks komplekse  $\text{Cp}_2\text{ZrXR}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ,  $\text{R} = \text{Bu}^n, \text{Bu}^i$  of  $\text{Et}$ ) berei deur die dihaliedverbindinge  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{ZrBr}_2$  en  $\text{Cp}_2\text{ZrI}_2$  met een ekwivalent van 'n organolitiumreagens,  $\text{RLi}$  ( $\text{R} = \text{Bu}^n, \text{Bu}^i$  of  $\text{Et}$ ) te reageer.<sup>51</sup> 'n Verskeidenheid monoalkielkomplekse met 'n groter R-groep van die tipe  $\text{Cp}_2\text{ZrClR}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{-}o$  of  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHMe}$ ) is deur Koh en

<sup>49</sup> J. Jeffery, M.F. Lappert, N.T. Luong-Thi, M. Webb, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 1593.

<sup>50</sup> P.W.N.M. van Leeuwen, H. van der Heijden, C.F. Roobeek, J.H.G. Frijns, *J. Organomet. Chem.*, 1981, **209**, 169.

<sup>51</sup> Y. Wielstra, S. Gambarotta, A. Meetsma, A.L. Spek, *Organometallics*, 1989, **9**, 2948.

medewerkers berei.<sup>52</sup> In reaksies met groot alkielgroepe soos-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> is dit nie altyd moontlik om dialkielkomplekse te isoleer nie en word monoalkielkomplekse verkry.

Die eerste invoeging van 'n koolwaterstof in 'n Zr-H-binding is deur Wailes en medewerkers<sup>53</sup> waargeneem. Heelwat alkiel(chloro)(disiklopentadiëniel)sirkoniumkomplekse is met behulp van soortgelyke invoegings berei, asook komplekse waar die R-groep groot is (R = heksiel, sikloheksiel, 1,2-difenieleetiel, stiriël of 2-metielbutiel) (Reaksie 2.1.10).<sup>54</sup>



#### Reaksie 2.1.10

Bis(siklopentadiëniel)diarielsirkonium kan op soortgelyke wyse as dialkielverbinding berei word deur die reaksie van Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> of Cp<sub>2</sub>ZrBr<sub>2</sub> met 'n ariellitium.<sup>36</sup>

#### 2.1.4.9 Alkoksiede

Verskeie van die metodes wat gebruik is vir die bereiding van bis(siklopentadiëniel)sirkonium tiolate kan ook gebruik word vir die bereiding van die ooreenstemmende alkoksiede. Alkoksiede van bis(siklopentadiëniel)sirkonium is reeds sedert 1960 bekend.<sup>30</sup> Twee bereidingsmetodes word algemeen gebruik, naamlik die reaksie tussen 'n metalloseendihalied en 'n alkohol in die teenwoordigheid van 'n amien (Reaksie 2.1.11) of die reaksie tussen tetrasiklopentadiënielsirkonium en 'n alkohol (Reaksie 2.1.12).<sup>31</sup> Die reaksie is ook uitgevoer waar R 'n fenielgroep is.



#### Reaksie 2.1.11

<sup>52</sup> J.J.Koh, P.H.Rieger, I.W.Shim, W.M.Risen, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2312.

<sup>53</sup> P.C.Wailes, H.Weigold, A.P.Bell, *J. Organomet. Chem.*, 1971, **27**, 373.

<sup>54</sup> P.C.Wailes, H.Weigold, A.P.Bell, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **43**, C32.





### Reaksie 2.1.12

Oormaat alkohol en amien is belangrik om die vorming van moeilik skeibare mengsels van die monogesubstitueerde en digesubstitueerde produkte te voorkom. Die reaksie tussen  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  en bonkige arieloksiendgroepe,  $[\text{Li}(\text{OEt}_2)(\text{OR})]_2$  ( $\text{R} = 2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $2,6\text{-Bu}^t_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $2,6\text{-Bu}^t_2\text{-4-MeC}_6\text{H}_2$  of  $2,4,6\text{-Bu}^t_3\text{C}_6\text{H}_2$ ), is baie stadig. Wanneer TMEDA bygevoeg word neem die reaksietempo aansienlik toe.<sup>55</sup>

Komplekse van die tipe  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OR})_2$  ( $\text{R} = 2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$  of  $3,5\text{-Bu}^t_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) kan ook verkry word deur die reaksie van  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$  met die ooreenstemmende alkohol ( $\text{ROH}$ ) deur die eliminasië van dimetielamien.<sup>55</sup> Die reaksie van  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  met 'n alifatiese alkohol of fenol verloop vinnig en vorm metaan asook die ooreenstemmende alkoksied of arieloksiend.<sup>56</sup>

In 1971 slaag Gray en Brubaker<sup>31</sup> daarin om alkoksichlorobis-(siklopentadiëniel)sirkoniumverbindings te berei op 'n soortgelyke metode as wat vir die bereiding van dialkoksi-bis(siklopentadiëniel)sirkoniumverbindings deur hulle beskryf is.

Verskeie ander bereidingsmetode is gepubliseer. Goeie opbrengste tot soveel as 90 % word verkry wanneer  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OR})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$  of gesubstitueerde  $\text{Ph}$ )<sup>57,58</sup> deur disproporsionering van  $\text{Cp}_2\text{ZrR}_2$  gemaak word. Die verhitting van  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}\{\text{CHMe}(\text{OEt})\}$  lewer  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OEt})$  en etileen as produkte.<sup>59</sup>

<sup>55</sup> A.W.Duff, R.A.Kamarudin, M.F.Lappert, R.J.Norton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 489.

<sup>56</sup> E.A.Babaian, D.C.Hrncir, S.G.Bott, J.L.Atwood, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 4818.

<sup>57</sup> T.V.Lubben, P.T.Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 424.

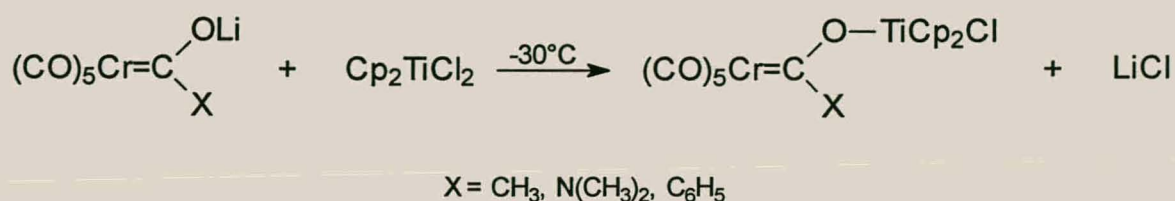
<sup>58</sup> P.B.Brindley, M.J.Scotton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1981, 419.

<sup>59</sup> S.L.Buchwald, R.B.Nielsen, J.C.Dewan, *Organometallics*, 1988, **7**, 2324.



## 2.1.5 Heterodimetalliese sisteme wat groep 4 metale bevat

Hierdie afdeling fokus op dimetalliese sisteme waarin die karbeen heteroatoom van 'n Fischer-karbeen van groep 6 oorgangsmetale gebind is aan 'n tweede elektronarm metaal. Soos tevore gesien slaag Fischer en Fontana<sup>60</sup> in 1972 daarin om  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  met 'n Fischer karbeensout te laat reageer om 'n dimetalliese kompleks ( $\text{X} = \text{Me}$  in Reaksie 2.1.13) te vorm. Raubenheimer en Fischer<sup>61</sup> het in 1975 die reeks uitgebrei deur die karbeensout te verander en onder andere 'n amien en 'n fenielgroep te gebruik (Reaksie 2.1.13).



**Reaksie 2.1.13**

Fischer karbeenkomplekse wat twee metale bevat en 'n soortgelyke ruggraatstruktuur ( $\text{M}=\text{C}-\text{O}-\text{M}'$ ) as dié van die produk uit Reaksie 2.1.13 besit, word waarskynlik gestabiliseer deur delokalisering van die anioniese lading en die gevolglike vorming van ionopare wat bind (Figuur 2.1.3).<sup>62</sup>



**Figuur 2.1.3** Resonansstrukture van heterobimetaal Fischer karbeenkomplekse

Grubbs en medewerkers<sup>63</sup> het gedurende 1988 'n paar dimetalliese sisteme met chroom berei volgens 'n soortgelyke metode as wat deur Raubenheimer en Fischer<sup>61</sup> in 1975 gevolg is.

<sup>60</sup> E.O.Fischer, S.Fontana, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **40**, 159.

<sup>61</sup> H.G.Raubenheimer, E.O.Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **91**, C23.

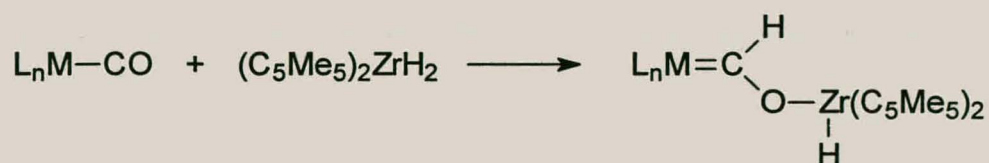
<sup>62</sup> E.O.Fischer, G.Kreis, F.R.Kreissel, *J. Organomet. Chem.*, 1973, **56**, C37.

<sup>63</sup> R.H.Grubbs, E.V.Anslyn, B.D.Santarsiero, *Organometallics*, **7**, 1988, 2137.

Hulle het die twee komplekse  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})\text{OTiCp}^*_2\text{Cl}$  en  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})\text{OZrCp}^*_2\text{Cl}$  geïsoleer. Soos in die geval van Raubenheimer en Fischer is die litiumsout  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})\text{OLi}$  berei en daarna met die dichloriede  $\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$  en  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  van groep IV gereageer. Beide komplekse is in dichlorometaan berei. Die enigste verskil in die bereidingsprosesse is dat die titaanreaksiemengsel vir sewe uur gekook is terwyl die sirkoniumreaksie by kamertemperatuur uitgevoer is. Die isolering van die komplekse verskil ook. Die titaankompleks is met behulp van 'n kolomskeiding gesuiwer en die sirkoniumkompleks is by  $-50^\circ\text{C}$  uitgekristaliseer.

Gedurende die tweede helfte van die sewentigerjare ondersoek Bercaw en medewerkers<sup>64,65</sup> die reduksie van koolstofmonoksied deur alkiel- en hidriedderivate van bis(pentametielsiklopentadiëniel)sirkonium. Volgens Bercaw vind die reaksie plaas deurdat die CO aan die 16-elektronspesie  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{-ZrR}_2$  ( $\text{R} = \text{H}$  of alkiel) koördineer. Dit word gevolg deur intramolekulêre migrasie en invoeging van CO in 'n Zr-H- of Zr-C-binding om formiel- of asielspesies van sirkonium te vorm.

Die reaksie tussen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{-ZrH}_2$  en  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  lewer feitlik kwantitatief die produk  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrH}]_2(\mu\text{-OCH=CHO})$  wat nie deur die reaksie van  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrH}_2$  met CO gevorm word nie. Na aanleiding hiervan het Bercaw 'n ondersoek geloots om vas te stel of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrH}_2$  'n hidried direk kan oordra aan 'n CO-ligand wat gekoördineer is aan 'n sirkoniumatoom of aan enige ander oorgangsmetaal (Reaksie 2.1.14). Sodoende vorm komplekse wat verwant is aan dié wat in hierdie verhandeling beskryf word.



#### Reaksie 2.1.14

Bercaw kies die groep 6 metale as sy uitgangskarbonielkomplekse. Die eerste van hierdie tipe komplekse wat hy en sy medewerkers geïsoleer het, was  $\text{Cp}_2\text{W}=\text{CHOZrH}(\text{Cp}^*)_2$ . Die

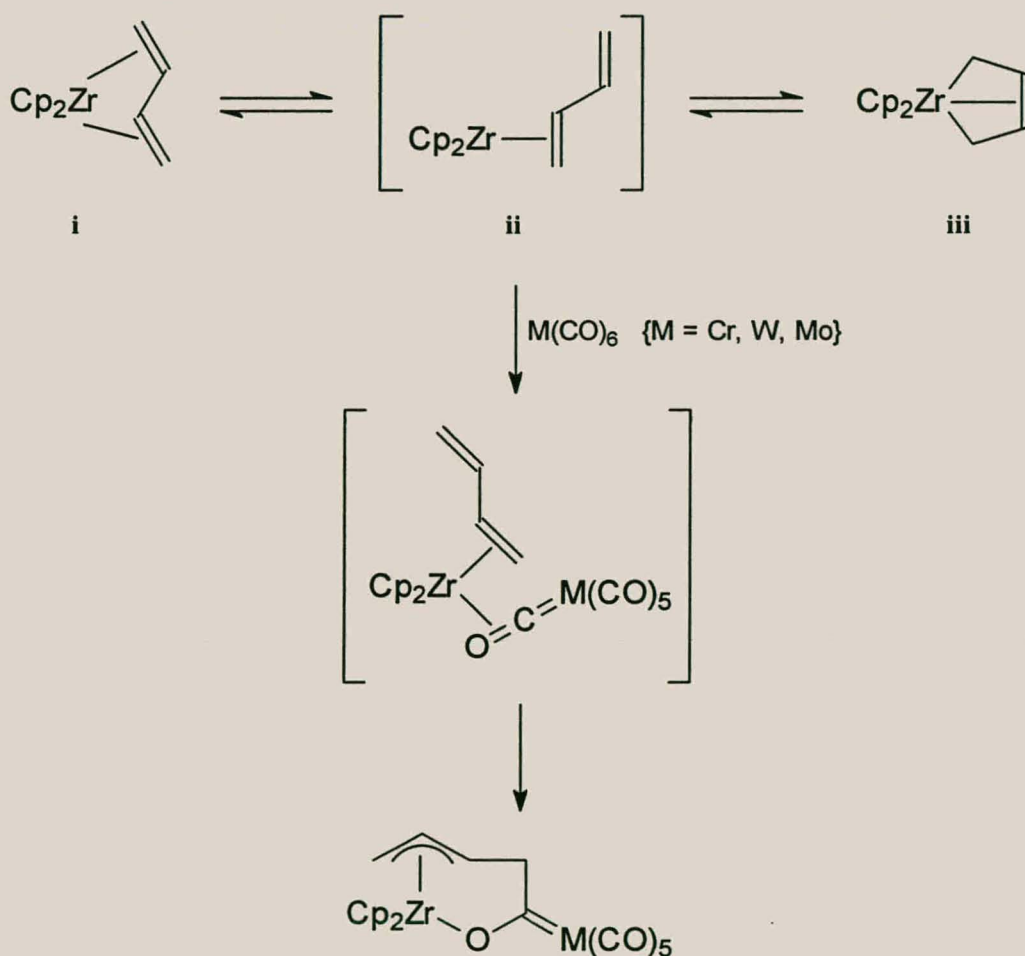
<sup>64</sup> J.M.Manriquez, D.R.McAlister, R.D.Sanner, J.E.Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 6733.

<sup>65</sup> J.M.Manriquez, D.R.McAlister, R.D.Sanner, J.E.Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 2716.



reeks is uitgebrei deur die ander twee oorgangsmetale van groep 6, Cr en Mo, te gebruik en later ook ander oorgangsmetale soos Nb.

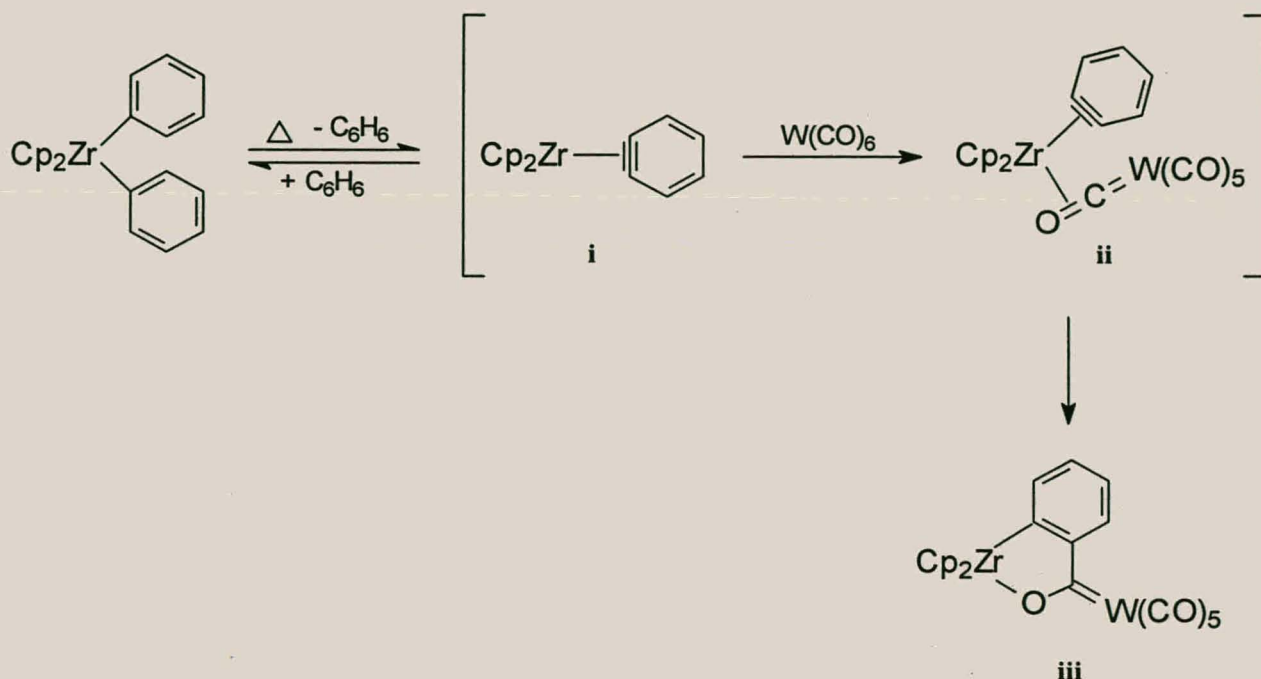
Erker en medewerkers het van 'n ander benadering gebruik gemaak om komplekse te berei wat sirkonium en oorgangsmetale van groep 6 bevat. In 1984 ondersoek Erker en medewerkers die reaksie tussen groep 4 metalloseenkomplekse en metaalkarboniele.<sup>66</sup> As metalloseenkompleks is 'n (*s-cis*-/*s-trans*- $\eta^4$ -gekonjugeerde diene)metalloseensisteem **i** in Skema 2.1.3 gebruik met sirkonium as die oorgangsmetaal. Die reaksie van die diene met 'n C=O-groep vind waarskynlik via die intermediêre molekule **ii** (sien Skema 2.1.3) plaas. Chroom-, wolfram- en molibdeenheksakarboniel is met die dienekomplekse gereageer. Die dikernige Fischer-tipe karbeenkomplekse ontstaan vanuit die gekoördineerde CO-groep deur C-C-bindingsvorming.



Skema 2.1.3

<sup>66</sup> G.Erker, U.Dorf, R.Benn, R.-D.Reinhardt, J.L.Peterson, *J.Am.Chem.Soc.*, **106**, 1984, 7649.

Die bereidingsmetode wat deur Fischer en Maasböl<sup>1</sup> in 1964 bekend gestel is, behels 'n tweestap-sintese. In 1985 berei Erker en medewerkers<sup>67</sup> 'n wolframkarbeenkompleks in een stap. 'n Dimetalliese oksikarbeenkompleks wat sowel sirkonium as wolfram bevat vorm ook via C-C-bindingsvorming aan 'n gekoördineerde karbonielligand as difenielsirkonoseen met heksakarbonielwolfram reageer (Skema 2.1.4). Die reaksie vind by 80 °C plaas en dit kan aanvaar word dat difenielsirkonoseen by verhitting ( $\eta^2$ -feniel)sirkonoseen as 'n reaktiewe intermediêre molekule lewer.<sup>67</sup>



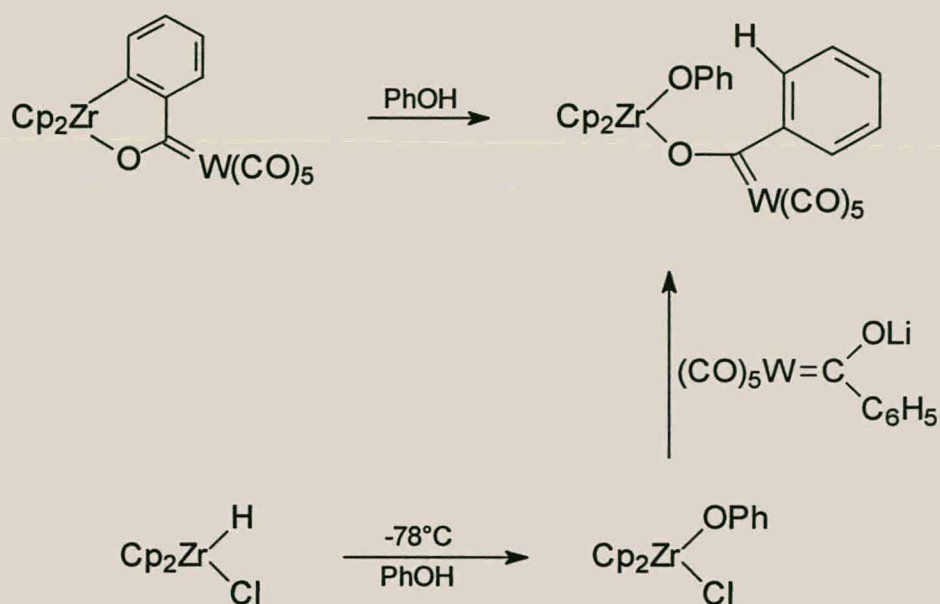
Skema 2.1.4

Die Zr-C-binding van die produk (iii) in die reaksie (Skema 2.1.4) kan maklik deur protiese reagentie by kamertemperatuur gebreek word. Die reaksie tussen iii in Skema 2.1.4 en fenol lewer  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OPh})\text{OC}(\text{Ph})=\text{W}(\text{CO})_5$ . Hierdie produk is ook berei uit die reaksie tussen  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OPh})\text{Cl}$  en die litiumsout,  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{OLi}$  (Skema 2.1.5).<sup>68</sup>

<sup>67</sup> G.Erker, U.Dorf, R.Mynott, Yi-Hung Tsay, C.Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, 1985, 7, 584.

<sup>68</sup> G.Erker, U.Dorf, R.Lecht, M.T.Ashby, M.Aulbach, R.Schlund, C.Krüger, R.Mynott, *Organometallics*, 1989, 8, 2037.

In 1992 rapporteer Finn en medewerkers<sup>69</sup> die sintese en kristallografiese data van 'n reeks heterodimetalliese Fischer karbeenkomplekse van die tipe  $(\text{CO})_5\text{CrC}\{\text{OTi}(\text{O-}i\text{-Pr})_3\}\text{R}$  ( $\text{R} = n\text{-Bu}$ , 2-furiel of  $\text{CMeCH}_2$ ) asook  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}[\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2](\text{OTiCp}_2\text{Cl})$  (Skema 2.1.6). Die X-straaldata wat Finn en medewerkers versamel het, toon dat die  $\text{C}_{\text{karbeen}}\text{-O}$ -bindingsafstand van heterodimetalaalkomplekse korter is as in alkoksiekarbeenkomplekse. Volgens Finn wil dit voorkom asof  $\pi$ -delokalisering in die  $\text{Cr-C-O-Ti}$  eenheid groter is vir die titaankompleks as gevolg van die  $d^0$ -metaal (titaan). Die asiel- en karbeenresonsstrukture in Figuur 2.1.3 (bladsy 29) toon hierdie delokalisering.

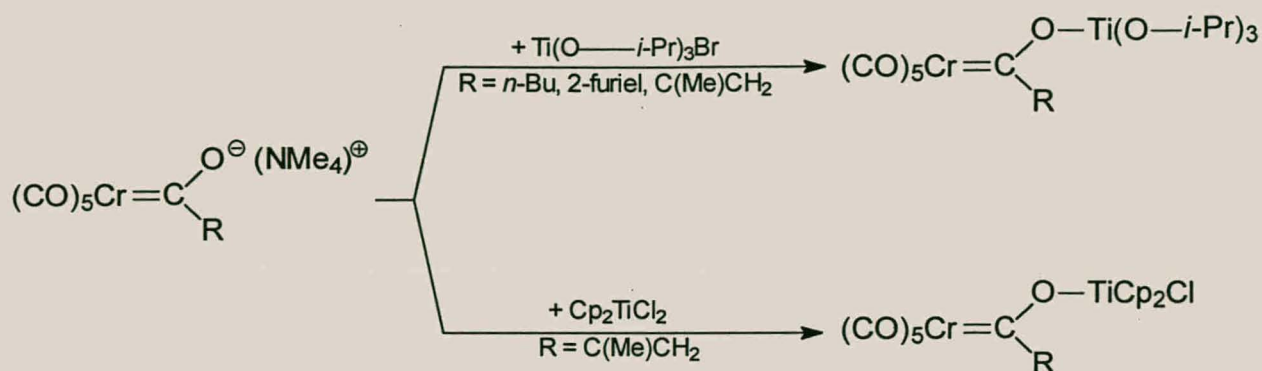


Skema 2.1.5

In die reaksies van Finn vind 'n nukleofiliese aanval van die alkiel-, ariel- of hidriedligand op die elektrofiliese koolstofatoom van die gekoördineerde karbonielgroep van die groep 6 oorgangsmetaalkompleks plaas. Die reaksies in Skema 2.1.6 is substitusiereaksies.

<sup>69</sup> M.G.Finn, M.F.Gross, M.Sabat, *Organometallics*, 1992, **11**, 745.





Skema 2.1.6

## 2.1.6 Doelstellings

In hierdie studie is gepoog om sirkoniumbevattende dimetalliese karbeenkomplekse te berei en volledig te karakteriseer. Die sintetiese roetes wat Finn en medewerkers<sup>69</sup> asook hulle voorgangers soos bespreek gevolg het, is as grondslag vir die sintese gebruik. Die vraag is ook gestel of hierdie metode suksesvol aangepas kan word met wolfram en sirkonium as metale. Dit beteken die produk moet deur middel van kristallisatie geskei word aangesien sirkoniumverbindings te reaktief is om op silikakolomme (selfs by lae temperatuur) geskei te word. Dit is verder ten doel gestel om enkelkristalle vir 'n kristallografiese ondersoek te isoleer.

'n Verdere vraag wat aandag moes kry, was of hierdie metode aangepas kan word vir vergelykbare mangaankomplekse en of die bestaande metode vir groep 6 metale ook vir die mangaankomplekse voldoende is? Die stabiliteit van die gevormde produkte is ter sake met betrekking tot die karakterisering daarvan.

'n Laaste vraag wat eers in die volgende hoofstuk aangepak sal word, is of die gevormde komplekse moontlik aktief is as katalisatore vir olefien polimerisasie en oligomerisasie?





verplaas die ammoniumioon,  $\text{NEt}_4^+$ , van die ammoniumsout om die monogesubstitueerde produk **1** te lewer. Kompleks **1** is deur kristallisatie uit toluen gesuiwer. Die finale stap in die sintese van die karbeenkomples **1** gee 'n 50% opbrengs. Hierteenoor gee die reaksiemetode vir  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Me})\text{OZrCp}_2(\text{Cl})$  soos gevolg deur Grubbs en medewerkers 60%. In hierdie sintese van Grubbs is die litiumsout by  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  direk met  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  gereageer, 'n reaksiemetode wat, soos genoem, tevore deur Fischer en medewerkers gebruik is.<sup>60,61</sup> In hierdie studie word die ammoniumsout gemaak om sodoende die finale reaksiemengsel suiwer te verkry en dus skeiding in die finale stap te vergemaklik. Skeidingsprobleme wat kan ontstaan as gevolg van die teenwoordigheid van sirkonium, wat op silikakolomme ontbind, in die finale produk word so uitgeskakel.

Die kristalle van kompleks **1** is redelik stabiel in lug en het die uitvoer van 'n kristalstruktuurbevestiging moontlik gemaak. Die dimetalliese karbeenkomples **1** is oplosbaar in dichlorometaan en ontbind by  $140\text{ }^\circ\text{C}$  sonder dat dit eers smelt.

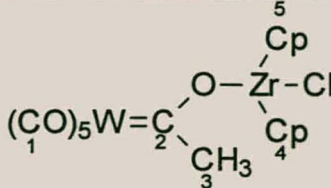
## 2.2.2 Die spektroskopiese karakterisering van

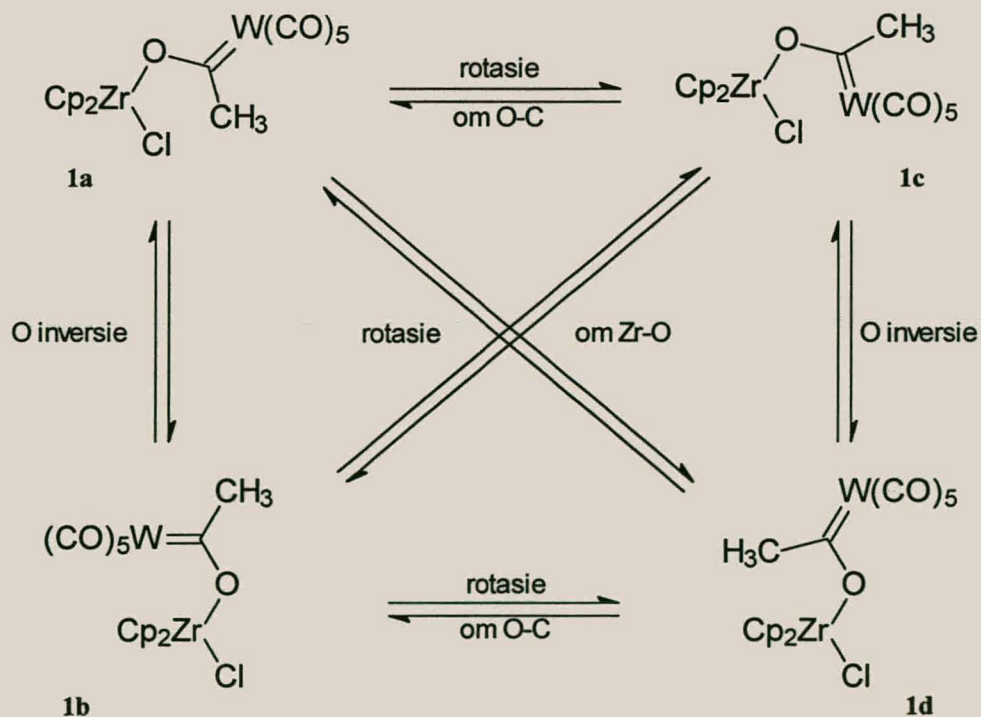


### 2.2.2.1 KMR-spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$  KMR-data vir die dimetalliese karbeenkomples **1** word in Tabel 2.2.1 getoon. In beide die proton- en  $^{13}\text{C}$  spektra van kompleks **1** is meer as een piek waargeneem vir die siklopentadiënielgroepe van die kompleks. 'n Moontlike verduideliking vir hierdie verskynsel is die verskeie moontlike konfigurasies van die kompleks wat in oplossing kan bestaan (Figuur 2.2.1).<sup>63</sup> Dit bestaan a.g.v. die enkelbindings in die kompleks en die feit dat die suurstofatoom wat die karbeenkoolstofatoom met die sirkoniumatoom verbind  $\text{sp}^3$  gehibridiseer is. Die verskil in intensiteite kan toegeskryf word aan sekere van die konfigurasies wat steries minder gehinder is as ander en derhalwe voorkeur geniet. Die relatief groot siklopentadiënielgroepe bemoeilik rotasie.

**Tabel 2.2.1**  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data vir kompleks 1 in aseton- $d_6$  relatief tot TMS

<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div>Kompleks 1</div> <div>  </div> </div>	
Proton/Koolstof toekenning	Chemiese verskuiwing (intensiteit, multiplisiteit of geometrie)
<b><math>^1\text{H}</math> KMR:</b>	
$\text{H}^3$	2.7 – 3.0 (3H, m)
$\text{H}^4$ en $\text{H}^5$	6.39 – 6.66 (10H, m)
<b><math>^{13}\text{C}</math> KMR:</b>	
$\text{C}^1$ (karboniele)	199.6 (cis) en 192.3 (trans)
$\text{C}^2$ (karbeen)	340.9
$\text{C}^3$	56.4
$\text{C}^4$ en $\text{C}^5$	115.0, 115.3, 116.7

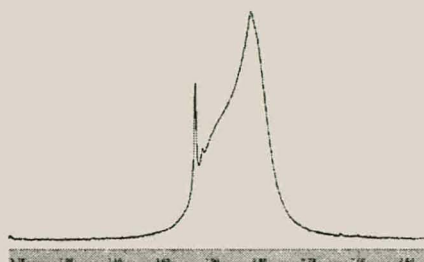
**Figuur 2.2.1** Verskillende konfigurasies van kompleks 1



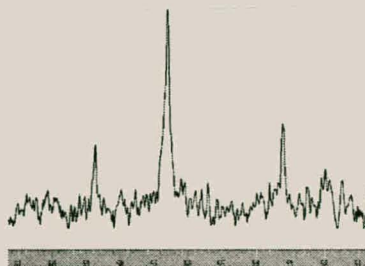
Rotasie om die  $C_{\text{karbeen-O}}$ -binding verander **1a** in **1c** en ook **1b** na **1d** terwyl rotasie om die Zr-O-binding **1a** na **1d** en **1b** na **1c** verander. Die twee stelle isomere **1a/1b** en **1c/1d** bestaan as gevolg van inversie van die suurstofatoom.

Die karbeenkoolstofatoom,  $C^2$ , resoneer by  $\delta$  340.9. Vir wolfram karbeenkomplesse val die karbeenkoolstof se chemiese verskuiwing gewoonlik in hierdie omgewing.<sup>71</sup> Die kompleks  $(CO)_5W=C(OSiMe_3)Me$  se karbeenkoolstof het byvoorbeeld 'n chemiese verskuiwing van  $\delta$  346.1<sup>72</sup>.

Die metielgroep van kompleks **1** is in beide die proton- en  $^{13}C$ -spektra op die verwagte posisie. In die protonspektrum word 'n breë- en 'n smal piek (Figuur 2.2.2) verkry en in die  $^{13}C$ -spektrum kom ook meer as een piek voor (Figuur 2.2.3). Die rede vir hierdie waarnemings kan ook toegeskryf word aan die verskillende isomere wat in Figuur 2.2.1 uiteengesit is. 'n Verbreding van die metielgroep se sein is ook deur Grubbs *et al.* waargeneem.<sup>63</sup>



**Figuur 2.2.2** Die  $CH_3$ -piek in die protonspektrum



**Figuur 2.2.3** Die  $CH_3$ -piek in die  $^{13}C$ -KMR-spektrum

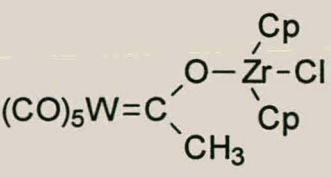
<sup>71</sup> B.E.Mann, B.F.Taylor, in  *$^{13}C$  NMR Data for Organometallic Chemistry*, Academic Press Inc. Ltd., London, 1981, p. 136.

<sup>72</sup> E.O.Fischer, T.Sellmayr, F.R.Kreissl, U.Schubert, *Chem. Ber.*, 1977, **110**, 2574.

### 2.2.2.2. Massaspektroskopie

Die massaspektroskopiese data van kompleks 1 is in tabel 2.2.2 saamgevat. Analise van die spektrum word aansienlik bemoeilik deur die groot aantal isotope van beide wolfram en sirkonium. Daarbenewens het chloor ook twee prominente isotope wat die spektrum nog verder kompliseer.

**Tabel 2.2.2** Massaspektroskopiese data van komplekse 1

Kompleks	m/z	I	Fragmenteering
 <p style="text-align: center;"><b>1</b></p>	623.5	4.2	$[M]^+$
	567.5	7.2	$[(CO)_3W=C(Me)OZrCp_2Cl]^+$
	524.6	5.2	$[(CO)_2W=COZrCp_2Cl]^+$
	511.6	5.3	$[(CO)W=C(Me)OZrCp_2Cl]^+$
	483.6	35	$[W=C(Me)OZrCp_2Cl]^+$
	446.6	11.2	$[(CO)W=C(Me)OZrCpCl]^+$
	418.7	4.4	$[W=C(Me)OZrCpCl]^+$
	351.6	91.5	$[W(CO)_6]^+$
	323.7	14	$[W(CO)_5]^+$
	295.7	58.5	$[W(CO)_4]^+$
	267.7	89	$[W(CO)_3]^+$
	256.8	73	$[Cp_2ZrCl]^+$
	254.8	100	$[(CO)W=C(Me)O]^+$
	239.8	39	$[W(CO)_2]^+$
	226.8	57.5	$[W=C(Me)O]^+$
	211.8	30	$[W=C-O]^+$
	191.8	11.1	$[CpZrCl]^+$
	183.9	13.8	$[W]^+$
	65	8.1	$[Cp]^+$

Die molekulêre ioon van kompleks 1 in die spektrum is by  $m/z = 623.5$ , soos verwag word. Die relatiewe intensiteit van die piek is wel baie laag (4.2).

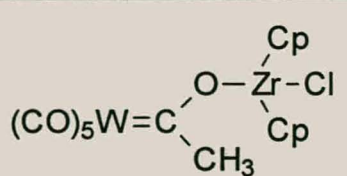
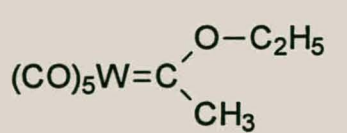


Die basispiek is toegeskryf aan 'n fragment van die molekule wat nie sirkonium bevat nie. Kompleks **1** het in die massaspektrometer in twee fragmente gebreek waarvan die een fragment sirkonium en die siklopentadienielgroepe bevat en die ander wolfram en die karbonielgroepe. Hierdie fragmentasie vind vermoedelik die maklikste plaas veral as die intensiteite van die pieke in die spektrum in ag geneem word (kyk na die hoë intensiteite van die pieke by  $m/z = 295.7$ ,  $256.8$  en  $226.8$ ). Die verlies van 6 karboniele kon ook gevolg word. Die verlies van die metielgroep is ook duidelik waarneembaar.

### 2.2.2.3. Infrarooi Spektroskopie

Die  $\nu(\text{CO})$ -infrarooi vibrasiefrekwensies vir kompleks **1** word in Tabel 2.2.3 getoon. Vir pentakarbonielverbindings waarvan die simmetrie van die CO-ligande  $C_{4v}$  is, word drie aktiewe infrarooi bande verwag, nl. twee  $A_1$  bande en een E band.

**Tabel 2.2.3** Infrarooi karboniëlvibrasiefrekwensies van **1** en  $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{Me})\text{OEt}\}^{10}$

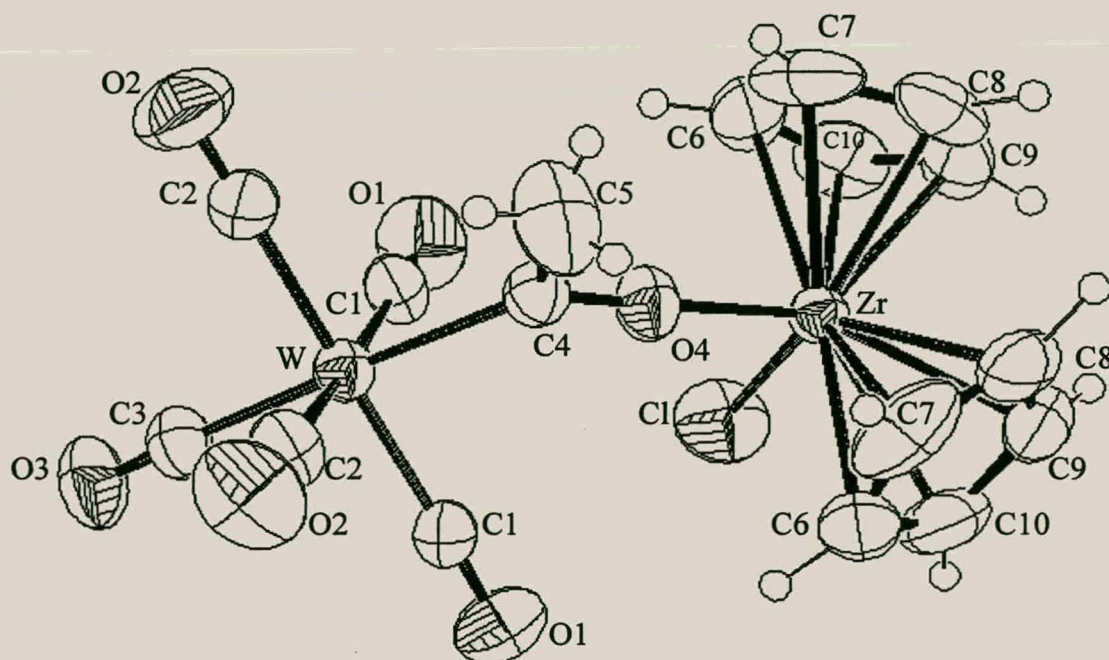
Kompleks	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$		
	$A_1^{(1)}$	E	$A_1^{(2)}$
 <p style="text-align: center;"><b>1</b></p>	2063 (m)	1931 (s)	1975 (s)
	2072	1958	1980

Wolframheksakarboniel het een aktiewe infrarooi band wat by  $1980 \text{ cm}^{-1}$  voorkom. Die drie aktiewe infrarooi bande van kompleks **1** is al drie in die omgewing rondom die band van die uitgangstof,  $\text{W}(\text{CO})_6$ , met die  $A_1^{(2)}$ -band van kompleks **1** op feitlik dieselfde posisie.

Die verskil in die karbonielrekvibrasies tussen kompleks 1 en  $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{Me})\text{OEt}\}^{10}$  is nie baie groot nie. Dit is egter duidelik dat die struktuur van die karbeenligand wel 'n rol speel in die posisies van die karbonielvibrasies.

#### 2.2.2.4. Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{OZrCp}_2\text{Cl}]$ (1)

Die struktuur van die kompleks word getoon in Figuur 2.2.4. Geselekteerde bindingslengtes van kompleks 1 verskyn in Tabel 2.2.4.

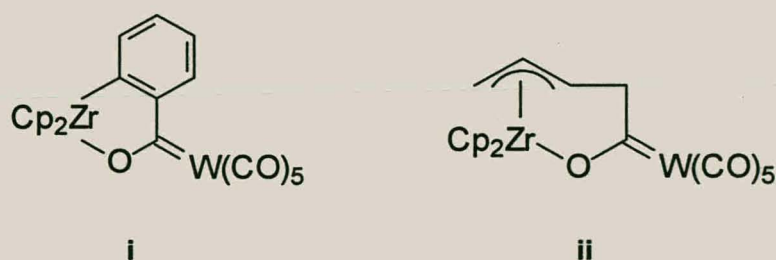


**Figuur 2.2.4** Molekulêre struktuur van 1

Die  $(\text{W}-\text{C}_{\text{karboniel}})$ -bindingslengtes is feitlik identies. Net  $\text{W}-\text{C}(3)$ , waar  $\text{C}(3)$  die karbonielkoolstofatoom teenoor die karbeenkoolstofatoom  $\text{C}(4)$  is, se bindingslengte is effens korter as dié van die ander vier karbonielgroepe s'n [ $2.024(8)$  teenoor  $2.030(6)$  Å], maar die verskil is nie betekenisvol nie. Die  $(\text{W}-\text{C}_{\text{karbeen}})$ -bindingslengte van kompleks 1 [ $2.186(7)$  Å] is betekenisvol langer as die  $(\text{W}-\text{C}_{\text{CO}})$ -bindingslengtes [ $2.030(6)$  Å en  $2.024(8)$  Å].

**Tabel 2.2.4** Geselekteerde bindingslengtes (Å) vir kompleks 1

W-C(1)	2.030(6)	O(1)-C(1)	1.144(7)
W-C(1')	2.030(6)	O(2)-C(2)	1.141(7)
W-C(2)	2.030(6)	O(3)-C(3)	1.136(9)
W-C(2')	2.030(6)	O(4)-C(4)	1.274(9)
W-C(3)	2.024(8)	C(5)-H(5A)	0.8071
W-C(4)	2.186(7)	C(5)-H(5B)	0.8071
Zr-C(6')	2.506(7)	C(5)-H(5C)	0.8071
Zr-C(6)	2.506(7)	C(4)-C(5)	1.511(11)
Zr-C(7)	2.503(6)	C(6)-C(7)	1.399(11)
Zr-C(7')	2.503(6)	C(7)-C(8)	1.382(11)
Zr-C(8)	2.483(6)	C(8)-C(9)	1.369(11)
Zr-C(8')	2.483(6)	C(9)-C(10)	1.387(12)
Zr-C(9)	2.488(7)	C(10)-C(6)	1.374(12)
Zr-C(9')	2.488(7)	C(6)-H(6)	1.02(7)
Zr-C(10)	2.515(7)	C(7)-H(7)	0.8992
Zr-C(10')	2.515(7)	C(8)-H(8)	1.09(8)
Zr-O(4)	2.019(5)	C(9)-H(9)	0.92(11)
Zr-Cl	2.441(2)	C(10)-H(10)	1.01(8)

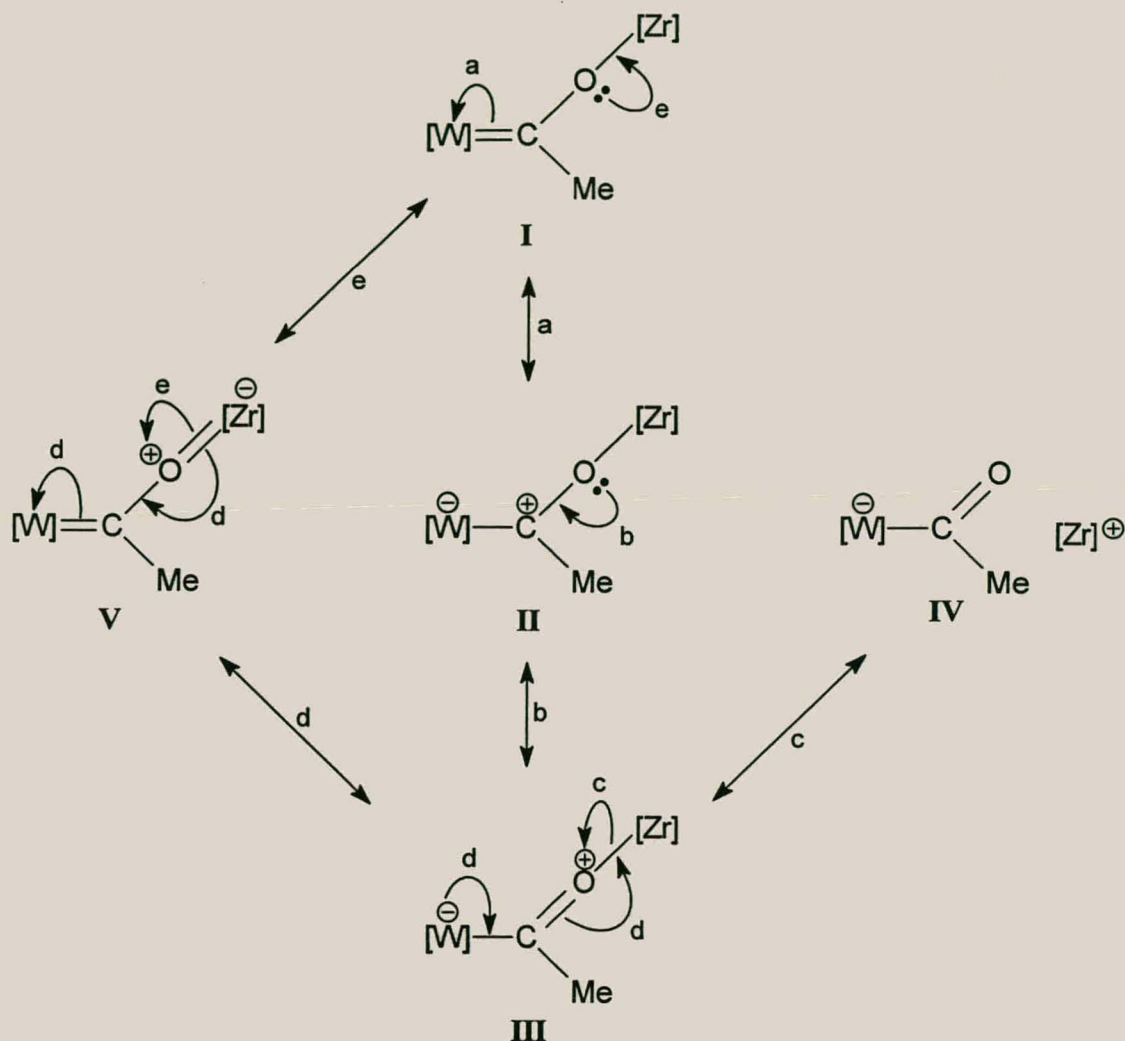
**Figuur 2.2.5** Twee volledig gekarakteriseerde heterobimetaalkarbeenkomplekse<sup>66,67</sup>

Werk deur veral Erker het kristalstrukture van komplekse wat ook beide wolfram en sirkonium bevat opgelewer.<sup>66,67,73,74</sup> Die (W-C<sub>karbeen</sub>)-bindingslengte van kompleks 1 is ook

<sup>73</sup> J.L.Simunic, A.R.Pinhas, *Organometallics*, 1987, 6, 1358.



langer as die W-C<sub>karbeen</sub>-bindingslengte in i [2.250(8) Å] en ii [2.198(10) Å] (sien Figuur 2.2.5) wat deur Erker beskryf is.<sup>66,67</sup>



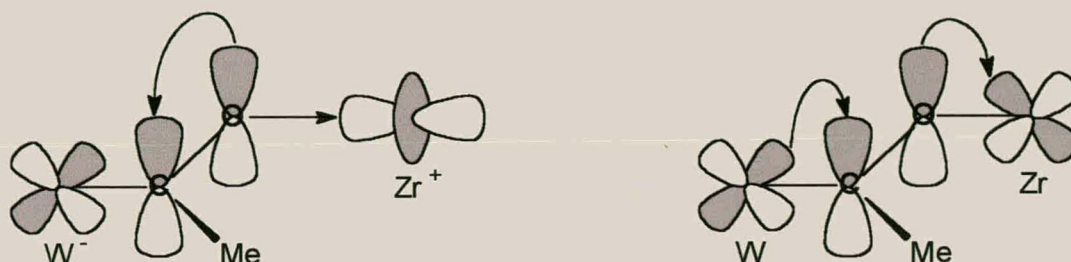
Figuur 2.2.6 Moontlike bydraende strukture van kompleks 1

Struktuur I is die aanvaarde manier van skryf vir karbeenkomplekse, maar is waarskynlik nie die belangrikste resonansstruktuur nie. Bydraende struktuur II is verantwoordelik vir elektrofiliese reaktiwiteit wat die C<sub>karbeen</sub> mag hê en ook vir die lae veld posisie van die atoom in die <sup>13</sup>C-KMR-spektra van sulke verbindings. Bydraende strukture III en IV (Figuur 2.2.6) is verantwoordelik vir 'n relatief kort (C<sub>karbeen</sub>-O)-bindingslengte [1.274(9) Å] in die karbeenligand. Strukture III en V toon dat C<sub>karbeen</sub>-O-[Zr] 'n gedelokaliseerde π-sisteem kan ervaar. As die π-binding in V relatief belangrik is, sal die suurstofatoom neig na *sp*-hibridisasie en die C<sub>karbeen</sub>-O-[Zr] atome sal lineêr (178.0(5)° in die kristalstruktuurbepaling)

<sup>74</sup> G.Erker, U.Dorf, R.Mynott, Y.-H.Tsay, C.Krüger, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*,1985, 24, 584.

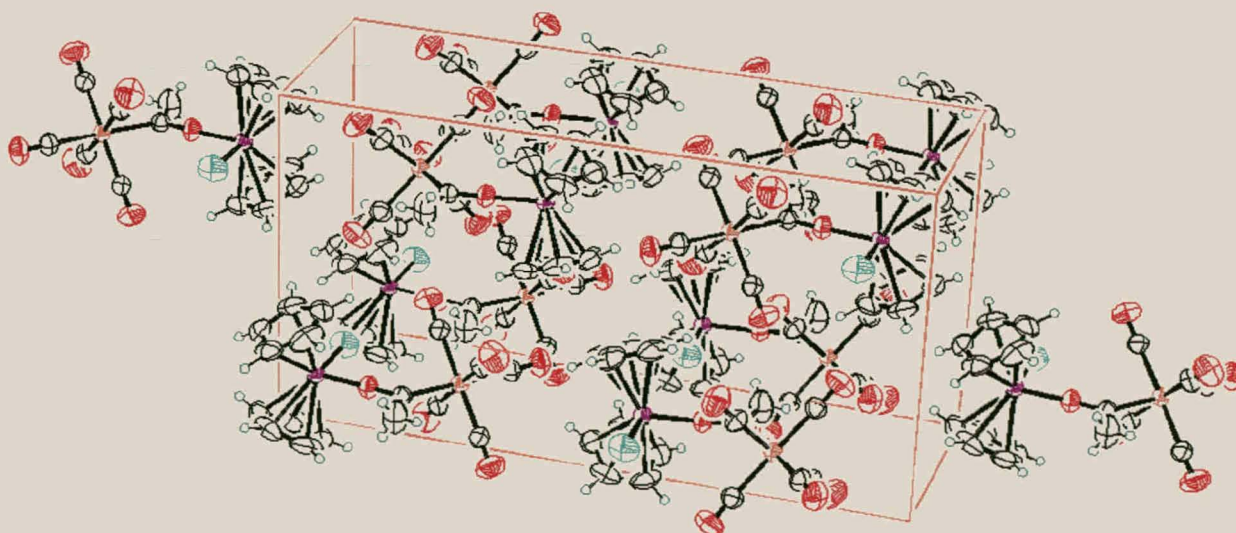
gerangskik wees. Hierdie aspek sal verder met molekulêre modulerings ondersoek word. Negatiewe lading op die zirkonium kan in die antibindende  $\pi$ -orbitale van die  $C_5H_5$ -ligande verdwyn. Die gedeeltelike negatiewe lading wat op [W] kan beland (kyk II, III en IV), word geredelik deur  $\pi$ -aksepterende CO-ligande geabsorbeer. As IV 'n belangrike rol begin speel (soos in die teenwoordigheid van  $\alpha$ -olefiene) vind stabilisering ook deur CO-ligande plaas.

Teenoor die relatief kort ( $C_{\text{karbeen}}\text{-O}$ )-bindingslengte word 'n (Zr-O)-bindingslengte van 2.019(5) Å verkry. Vir kompleks i is hierdie bindingslengte (2.16(2) Å) heelwat langer.



**Figuur 2.2.7** Orbitaal  $\pi$ -interaksies van die asiel- (II) en die karbeen (V) resonansievorms

Die molekulêre pakking van kompleks 1 in die eenheidsel word in Figuur 2.2.8 getoon. Die pakking is baie eenvoudig met die molekule wat in stringe pak wat in lae bo-op mekaar lê, met die molekule in 'n laag stringe wat na een kant geïoriënteer is en die volgende laag stringe se molekule wat met  $180^\circ$  na die ander kant geïoriënteer is.



**Figuur 2.2.8** Die molekulêre pakking van kompleks 1 in die eenheidsel

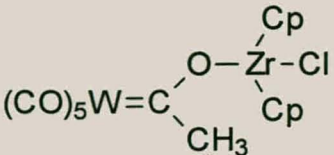


Geselekteerde bindingshoeke vir kompleks 1 verskyn in Tabel 2.2.5. Die wolframatom verkeer in 'n ietwat verwronge oktahedriese ligandomgewing, met die koördinasie van die ligande rondom die wolfram effens verwring (die C-W-C-hoeke van die karbonielligande is trans ten opsigte van mekaar georiënteer met hoekgroottes van 175.9°, 175.9° en 176.5°), net soos vir kompleks i.

**Tabel 2.2.5** Geselekteerde bindingshoeke (°) vir kompleks 1

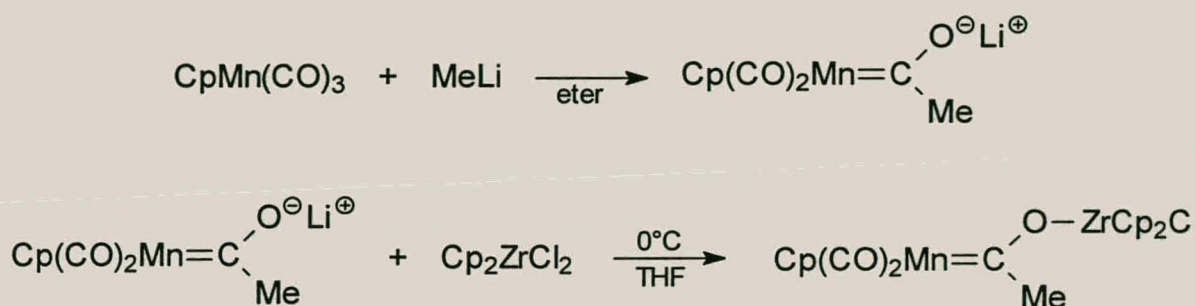
C(1)-W-C(1')	93.0(3)	C(9)-Zr-Cl	103.8(2)
C(1)-W-C(2)	90.2(3)	C(9')-Zr-Cl	103.8(2)
C(1)-W-C(2')	175.9(2)	C(10)-Zr-Cl	80.3(2)
C(1)-W-C(3)	90.4(2)	C(10')-Zr-Cl	80.3(2)
C(1)-W-C(4)	87.2(2)	O(4)-Zr-C(6)	90.8(2)
C(1')-W-C(2')	90.2(3)	O(4)-Zr-C(6')	85.1(2)
C(1')-W-C(2)	175.9(2)	O(4)-Zr-C(7)	81.0(2)
C(1')-W-C(3)	90.4(2)	O(4)-Zr-C(7')	81.0(2)
C(1')-W-C(4)	87.2(2)	O(4)-Zr-C(8)	108.7(3)
C(2)-W-C(3)	92.2(2)	O(4)-Zr-C(9)	133.4(2)
C(2)-W-C(4)	90.4(2)	O(4)-Zr-C(9')	133.4(2)
C(2')-W-C(2)	86.5(4)	O(4)-Zr-C(10)	115.8(2)
C(2')-W-C(3)	92.2(2)	O(4)-Zr-C(10')	115.8(2)
C(2')-W-C(4)	90.4(2)	C(4)-O(4)-Zr	178.0(5)
C(3)-W-C(4)	176.5(3)	O(1)-C(1)-W	177.6(6)
O(4)-Zr-Cl	95.6(17)	O(2)-C(2)-W	177.8(6)
C(6)-Zr-Cl	90.8(2)	O(3)-C(3)-W	178.2(6)
C(6')-Zr-Cl	85.1(2)	O(4)-C(4)-C(5)	111.8(7)
C(7)-Zr-Cl	123.2(2)	O(4)-C(4)-W	123.7(5)
C(7')-Zr-Cl	123.2(2)	C(5)-C(4)-W	124.5(6)

**Tabel 2.3.6** Kristaldata en verfyningsbesonderhede vir die X-straalkristallografiese strukturbepaling van **1**

Kompleks <b>1</b>	
Empiriese Formule	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub> WZrCl
Formule massa	623.81 g.mol <sup>-1</sup>
Temperatuur	293(2) K
Golflengte	0.71073 Å
a (Å)	22.3794(8) Å
b (Å)	12.3852(7) Å
c (Å)	7.2404(3) Å
α	90 °
β	90 °
γ	90 °
Volume	2006.85 Å <sup>3</sup>
Ruimtegroep	Pama
Digtheid, D <sub>c</sub>	2.065 g.cm <sup>-3</sup>
Absorpsie koëffisiënt	6.407 mm <sup>-1</sup>
Refleksies opgeneem	5553
F(000)	1176
Z	4
R, R'	0.0372, 0.0728
Akkuraatheid van passing	1.177

### 2.2.3 Die bereiding van $[\text{CpMn}(\text{CO})_2=\text{C}(\text{Me})\text{OZrClCp}_2]$ (2)

Die eerste stap in die sintese van kompleks 2 behels die behandeling van  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  met  $\text{MeLi}$  volgens die klassieke metode soos deur Fischer gebruik om die eerste karbeenkomplekse te berei. Die litiumsout wat so verkry is, is met  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  gereageer in plaas daarvan om dit te alkileer. 'n  $\text{Zr-O}$ -binding vorm wat lei tot die vorming van 'n dimetalliese kompleks en onoplosbare  $\text{LiCl}$  (Skema 2.2.2).



Skema 2.2.2

Die suiwering van kompleks 2 gee om verskeie redes aansienlike probleme. 'n Verskeidenheid oplossings van verskillende oplosmiddels en samestellings is gebruik in pogings om die kompleks te kristalliseer. Die kompleks is egter onstabiel in oplossing en kon dus nie op hierdie wyse geïsoleer word nie, aangesien die produkte op die kolom ontbind. Sirkoniumverbindings kan ook nie op silikakolomme gesuiwer word nie. Kompleks 2 en die uitgangstof  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  is beide oplosbaar in eter en heksaan. Dit is duidelik dat alternatiewe skeidingsmetodes in die toekoms aandag moet kry en so 'n projek wat van onaktiewe materiale en tweerigting chromatografie gebruik maak, word in die vooruitsig gestel.



## 2.2.4 Die spektroskopiese karakterisering van [CpMn(CO)<sub>2</sub>=C(Me)OZrClCp<sub>2</sub>] (2)

Die gegewens hieronder is verkry van 'n monster wat nie analities suiwer is nie.

### 2.2.4.1 KMR-spektroskopie

Die <sup>1</sup>H- en <sup>13</sup>C KMR-data vir die dimetalliese karbeenkompleks 2, word in Tabel 2.2.7 getoon.

**Tabel 2.2.7** <sup>1</sup>H- en <sup>13</sup>C-KMR-data vir kompleks 2 in aseton-d<sub>6</sub> relatief tot TMS

<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div>Kompleks 2</div> <div> </div> </div>	
Proton/Koolstof toekenning	Chemiese verskuiwing (intensiteit, multiplisiteit)
<b><sup>1</sup>H KMR:</b>	
H <sup>3</sup>	2.53 (3H, m)
H <sup>4</sup> en H <sup>5</sup>	6.34 (10H, m)
H <sup>6</sup>	4.80 (5H, s)
<b><sup>13</sup>C KMR:</b>	
C <sup>1</sup> (karboniele)	224.4 en 232.6
C <sup>2</sup> (karbeen)	346.4
C <sup>3</sup>	49.4
C <sup>4</sup> en C <sup>5</sup>	113.3
C <sup>6</sup>	84.9

Die karbeenkoolstof is duidelik waargeneem by δ 346.4 in die <sup>13</sup>C-KMR-spektrum. Dit is bekend dat die karbeenkoolstof vir mangaan in die <sup>13</sup>C-KMR-spektrum by lae veld



verskyn.<sup>75,76</sup> In die meeste gevalle lê die chemiese verskuiwing vir die karbeenkoolstofatoom tussen  $\delta$  330 en 360.  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})(\text{C}_{10}\text{H}_{19})$  se  $\text{C}_{\text{karbeën}}$  resoneer by  $\delta$  351.3,<sup>77</sup> terwyl dié van  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OR})(\text{Ph})$ <sup>78</sup> vanaf  $\delta$  332.5 tot 334.8 resoneer. In laasgenoemde geval is die chemiese verskuiwing van die karbeenkoolstof afhanklik van die R-groep.

In beide die proton- en  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektra van kompleks 2 is meer as een sein vir siklopentadiënielgroepe waargeneem. Daar moet ook onthou word dat kompleks 2 se siklopentadiënielgroepe in twee verskillende chemiese omgewings is. Die Cp-piek van  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  is ook teenwoordig in die spektrum. Hierbenewens is 'n lae konsentrasie  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  ook in oplossing teenwoordig.

Vir die produk word twee karbonielseine waargeneem. Hulle val in dieselfde omgewing as die seine van karbonielgroepe van karbeenkomplesse van die tipe  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R})(\text{OR}^1)$ <sup>76</sup> ( $\delta$  231.4 tot 235.3).

#### 2.2.4.2 Infrarooispektroskopie

Die aktiewe infrarooi karbonielrekvibrasies van  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  gee baie sterk pieke in die infrarooispektrum en oorheers ongelukkig die infrarooi karbonielrekvibrasies van kompleks 2 sodat geen sinvolle toekennings gemaak kan word nie.

---

<sup>75</sup> E.O.Fischer, R.L.Clough, G.Besl, F.R.Kreissl, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 1976, **15**, 543.

<sup>76</sup> A.B.Antonova, N.E.Kolobova, P.V.Petrovsky, B.V.Lokshin, N.S.Obezyuk, *J. Organomet. Chem.*, 1977, **137**, 55.

<sup>77</sup> B.E.Mann, B.F.Taylor in  *$^{13}\text{C}$  NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, UK, 1981, p.138.

<sup>78</sup> E.O.Fischer, A.Schwanzer, H.Fischer, D.Neugebauer, G.Huttner, *Chem. Ber.*, 1977, **110**, 1140.

## 2.3 Gevolgtrekking

In hierdie hoofstuk is daarin geslaag om 'n heterogene dimetalliese Fischer-tipe karbeenkompleks met wolfram en sirkonium suiwer te isoleer. Die klassieke alkielkarbeenkompleks-sintese<sup>1</sup> is aangepas om kompleks 1 te berei.

Kompleks 1 is lid van 'n reeds bekende groep dimetalliese oksoverbindinge, maar die sintetiese roete wat gebruik is, verskil van ander metodes, soos onder andere deur Grubbs<sup>63</sup>, Raubenheimer en Fischer<sup>61</sup> en ook Finn en medewerkers<sup>68</sup> gevolg is. Die groot verskil lê in die sintese van die ammoniumsout en die byvoeging van  $\text{AgBF}_4$  om te verseker dat 'n Zr-Cl-binding breek en die sirkonium aan die suurstofatoom sal bind. Die bereiding van kompleks 1 was suksesvol en die kompleks is volledig gekarakteriseer en 'n kristalstruktuurbepaling is uitgevoer.

'n Vergelykbare produk met mangaan as sentrale atoom kon nie suiwer geïsoleer word nie alhoewel aanduidings bestaan dat dit wel gevorm het. Die sintese van kompleks 2, met mangaan en sirkonium, is op soortgelyke wyse uitgevoer as dié van die kompleks  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})(\text{OTiCp}_2\text{Cl})$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$  of  $\text{NMe}_2$ ).<sup>60,61</sup> Die isolasie en karakterisering was egter minder suksesvol aangesien die kompleks onstabiel was en nie van die uitgangstowwe geskei kon word nie.

## 2.4 Eksperimenteel

### 2.4.1 Algemeen

Alle reaksies is uitgevoer met 'n standaard vakuumlyn en Schlenkbuistegnieke onder 'n positiewe argondruk.

Al die oplosmiddels is gedroog en gedistilleer voor gebruik. Tetrahydrofuraan, diëtleter en heksaan is oor natrium gedroog en in die teenwoordigheid van bensofenoon, en digliem in die geval van heksaan, onder konstante stikstofdruk gedistilleer. Dichlorometaan is in die teenwoordigheid van kalsiumhidried gedistilleer.

Alle  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektra is opgeneem in gedeutereerde dichlorometaan met 'n Varian VXR 300 apparaat by  $25^\circ\text{C}$ . Massaspektra is opgeneem met 'n AMD 604 spektrometer. 'n Perkin Elmer 1600 Series FTIR is gebruik om infrarooispektra van oplossings in dichlorometaan te bepaal. Smeltpunte is met 'n gestandaardiseerde Büchi 535 apparaat bepaal.

Al die metaalkarboniele, bis(siklopentadiëniel)sirkoniumdichloried en metiellitium (1.6 M in diëtleter) asook alle gedeutereerde oplosmiddels is van Aldrich aangekoop.

### 2.4.2 Bereidings

#### 2.4.2.1 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{W}\{\text{=C}(\text{Me})(\text{OZrCp}_2\text{Cl})\}]$ (1)

##### Stap 1

$\text{W}(\text{CO})_6$  (8.906 g, 25.31 mmol) is opgelos in diëtleter ( $80\text{cm}^3$ ) en magneties geroer. 'n Wit suspensie vorm.  $\text{MeLi}$  ( $17\text{ cm}^3$ , 1.6 M in diëtleter, 25.5 mmol), opgelos in  $50\text{ cm}^3$  diëtleter, is drupsgewys oor 'n tydperk van 45 minute by die heksakarboniel gevoeg. 'n Geel suspensie wat met verloop van tyd 'n helder oplossing vorm is verkry. Die oplossing is

vir 1.5 uur geroer waarna dit vir drie uur onder vakuum gedroog is. Geel kristalle van die litiumsout  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{O}^-\text{Li}^+$  is verkry.

### Stap 2

Die litiumsout is in  $100\text{ cm}^3$  koue water (ontgas met argon) opgelos en oor celite gefiltreer om enige  $\text{W}(\text{CO})_6$  te verwyder.  $\text{Et}_4\text{NCl}$  (8.306 g, 50.13 mmol) is opgelos in  $25\text{ cm}^3$  koue water en by die oplossing van die litiumsout gevoeg. 'n Helder geel neerslag vorm. Na roering van 30 minute is die oplossing gefiltreer. Die neerslag is in warm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  opgelos en oor  $\text{MgSO}_4$  gefiltreer om enige water te verwyder. Die oplossing is drooggedamp en geel kristalle verkry wat in die yskas gestoor is.

Opbrengs (ammoniumsout): 9.473 g (75%)

### Stap 3

Die amiensout (1.015 g, 2.042 mmol) is opgelos in  $30\text{ cm}^3$  dichlorometaan. Die geel oplossing is oor 45 minute by  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (0.585 g, 1.988 mmol), opgelos in  $70\text{ cm}^3$  dichlorometaan en by  $-40^\circ\text{C}$ , gedrup. Die oplossing is vir 30 minute by  $-40^\circ\text{C}$  geroer.  $\text{AgBF}_4$  (0.389 g, 2 mmol) is by die oplossing gevoeg waarna die oplossing vir 90 minute by  $-40^\circ\text{C}$  geroer is. Hierna is die oplossing toegelaat om kamertemperatuur te bereik. Die oplossing is hierna drooggedamp en 5 keer met  $10\text{ cm}^3$  tolueen geëkstraheer en oor  $\text{MgSO}_4$  gefiltreer. Die oplossing is gelaag met pentaan en rooi-oranje kristalle is verkry.

Opbrengs (1): 1.003 g (50%)

Smeltpunt (1): Ontbind by  $140^\circ\text{C}$

#### 2.4.2.2 Bereiding van $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\{\text{C}(\text{Me})(\text{OZrCp}_2\text{Cl})\}]$ (2)

$\text{MeLi}$  ( $4\text{ cm}^3$ , 1.5 M, 6mmol) is met  $50\text{ cm}^3$  diëtleter verdun en oor 30 minute by  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  (1.025 g, 5.023 mmol) wat in  $80\text{ cm}^3$  diëtleter opgelos is, gedrup. Die oplossing is vir 'n uur geroer en daarna onder vakuum gedroog om die helder geel litiumsout,  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{C}(\text{Me})\text{OLi}$ , te lewer. Die litiumsout is in pentaan ( $80\text{ cm}^3$ ) gesuspendeer en geroer vir 20 minute. Die neerslag is toegelaat om uit te sak waarna die pentaan met 'n



kanula verwyder. Die ligter geel-wit neerslag is onder vakuum gedroog. Hierdie neerslag is opgelos in THF (60 cm<sup>3</sup>) en magneties geroer. Die oplossing is afgekoel na 0°C en Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (1.465 g, 5.012 mmol), opgelos in THF (30 cm<sup>3</sup>), is daarby gevoeg. Die reaksiemengsel is vir 3 uur by 0°C geroer. Nadat kamertemperatuur bereik is, is die oplossing deur MgSO<sub>4</sub> gefiltreer. Hierna is die oplossing drooggedamp. Die laaste THF is verwyder deur diëtleter (30 cm<sup>3</sup>) by te voeg en weer die oranje neerslag onder vakuum droog te damp. Aangesien die produk nie suiwer is nie, het dit geen sin gemaak om die opbrengs of die smeltpunt te bepaal nie.

#### 2.4.2.3 Struktuur van (CO)<sub>5</sub>W{=C(Me)(OZrCp<sub>2</sub>Cl)] (1)

Die kristal- en molekulêre struktuur van kompleks **1** is deur Me. C. Thompson (Departement Chemie, Randse Afrikaanse Universiteit) bepaal. 'n Helder kristal is op 'n glasvesel gemonteer en na 'n Enraf-Nonius CAD4F-diffraktometer oorgedra. Die data is met monochromatiese Mo-K<sub>α</sub>-straling van golflengte (λ) = 0.71073 Å opgeneem en vir Lorentz- en polarisasie-effekte gekorrigeer. Die posisie van die swaarste atoom is deur 'n Patterson-sintese bepaal en anisotropiese verplasingsparameters is vir al die ander atome (behalwe die H-atome) gebruik. Die rekenaarprogram SHELX-97 is vir die struktuurbevestiging en verfyning van die atoomkoördinate gebruik. Bykomende inligting is beskikbaar van Prof. G.J. Kruger, Departement Chemie, Randse Afrikaanse Universiteit, Johannesburg.

# HOOFSTUK 3

---

## Katalitiese reaksies van 'n reeks siklopentadiënielsirkoniumverbindings

---

### 3.1 Inleiding

#### 3.1.1 Algemene inleiding

Die grondslag vir die poli-alkeenindustrie is in 1955 deur Ziegler<sup>1</sup> en Natta<sup>2</sup> se ontdekking dat oorgangsmetale as katalisatore in alkeen polimerisasie kan optree, gelê. Baie navorsing is sedertdien op hierdie gebied gedoen met die gevolg dat 'n groot hoeveelheid aktiewe en selektiewe katalisatore tans bekend is.<sup>3</sup> Die meganisme van polimerisasie in heterogene Ziegler-Natta katalise is ten spyte van talle modelstudies en 'n goeie werkstudie, nog steeds onseker.

Verskeie pogings is vroeg reeds aangewend om homogene eweknieë vir die heterogene katalisereaksie te vind om sodoende studies te vergemaklik. Natta en medewerkers rapporteer in 1957 dat  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  deur  $\text{Et}_3\text{Al}$  of  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  geaktiveer kan word om etileen te polimeriseer. Die aktiwiteit van hierdie katalisator is egter laer as in die geval van heterogene titaan(III)-katalisatore en ook nie bruikbaar vir hoër alkene nie. Sinn en Kaminsky<sup>4</sup> het gedurende die tagtigerjare ontdek dat gedeeltelik gehidroliseerde  $\text{Me}_3\text{Al}$  (MAO) groep 4 oorgangsmetaal metalloseenkomplekse effektief aktiveer vir polimerisasie van etileen en later ook ander  $\alpha$ -olefiene.

---

<sup>1</sup> K.Ziegler, E.Holzkamp, H.Breil, H.Martin, *Angew. Chem.*, 1955, 67, 426.

<sup>2</sup> G.Natta *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 1708.

<sup>3</sup> P.Pino, R.Mülhaupt, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 1980, 19, 857.

<sup>4</sup> H.Sinn, W.Kaminsky, H.J.Volmer, R.Woldt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1980, 19, 390.

Hierdie ontdekking van Sinn het die begin van 'n nuwe era in Ziegler-Natta katalise ingelui. Die daaropvolgende sintese van metalloseenkatalisatore het die geleentheid gebied om die meganisme van die inisiëring-, voortsetting- en terminerings stappe van Ziegler-Natta katalise te ondersoek. 'n Aantal oorsigartikels<sup>5,6</sup> en selfs 'n boek oor die onderwerp het reeds verskyn.

Gedurende die laaste twee dekades het vinnige groei in die gebruik van homogene katalise om groot volumes chemiese intermediêre en polimere te berei plaasgevind. Verskeie bekende prosesse is verbeter deur nuwe en beter katalisatore te gebruik. Ook in die meer verfynde chemikalieë industrieë het homogeen gekataliseerde reaksies 'n al groter rol begin speel. Hierdie chemikalieë vereis beter en meer selektiewe katalisatore.<sup>7</sup>

### 3.1.2 Algemene meganisme van polimerisasie

Die ontdekking van Ziegler en Natta het gelei tot pogings om modelsisteme te ontwikkel wat in oplossing sou funksioneer, wat elk slegs een aktiewe sentrum bevat, maar wat lig kon werp op die meganisme vir Ziegler-Natta katalise. Baie werk is sedert die vyftigerjare gedoen om die meganisme van polimerisasiereaksies te verstaan en sodoende selektiwiteit te beheer.

'n Meganisme vir metalloseenkatalisatore is met verloop van tyd geformuleer (Figuur 3.1.1). Aanvanklike koördinasie van 'n alkeen word gevolg deur migrasie-invoeging en lewer 'n gekoördineerde onversadigde spesie wat dan verder reageer. Die invoegingstap vir  $\alpha$ -alkene is as 'n reël regioselektief en lewer hoofsaaklik (> 98%) 'n (1,2)-cis monomeerinvoeging.<sup>8,9</sup>

<sup>5</sup> R.Müllhaupt, in *Ziegler Catalysts*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.

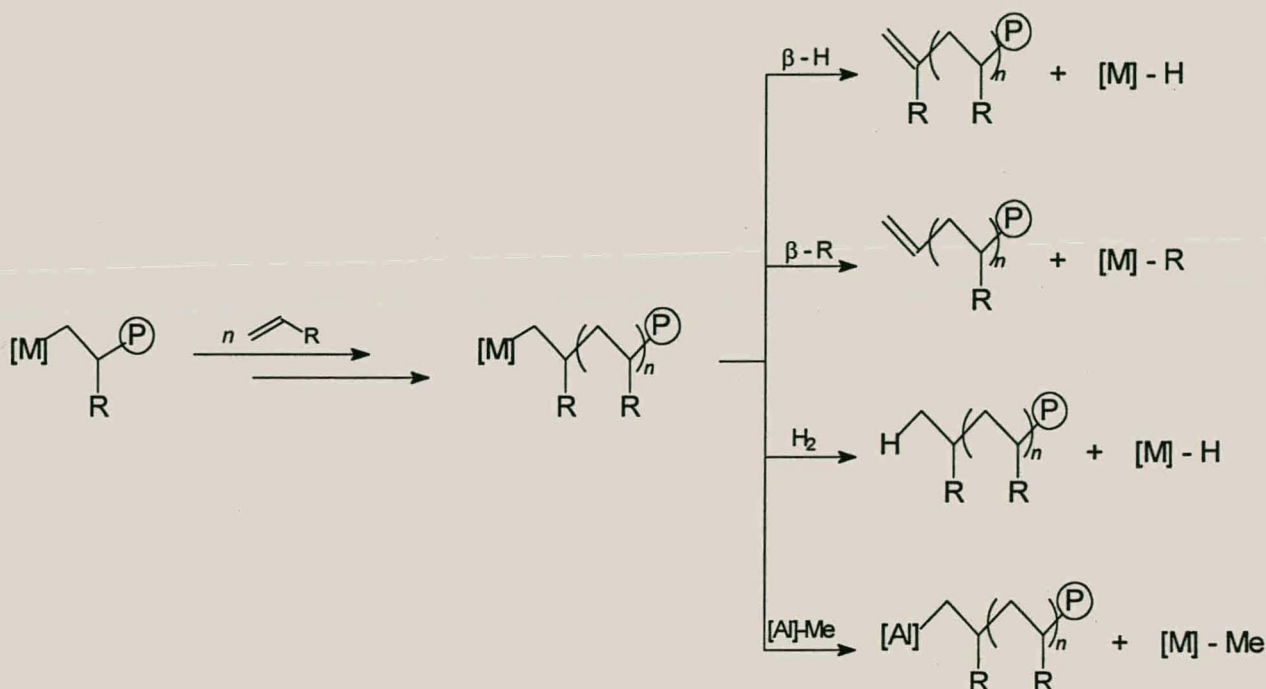
<sup>6</sup> J.Boor, in *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, 1991.

<sup>7</sup> S.D.Ittek, G.W.Parshall, in *Homogeneous catalysis, second edition*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1992, p.2.

<sup>8</sup> A.Grassi, A.Zambelli, L.Resconi, E.Albizzati, R.Mazzocchi, *Macromolecules*, 1988, **21**, 617.

<sup>9</sup> J.A.Ewan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6355.

Verskeie kettingoordragreaksies is waargeneem in homogene sisteme. Intramolekulêre  $\beta$ -waterstofeliminasië lewer 'n vinielgetermineerde polimeer en 'n aktiewe metaalhidried<sup>10</sup> terwyl intramolekulêre  $\beta$ -alkieleliminasië 'n aktiewe metaalalkiel en 'n allielgetermineerde polimeer lewer.<sup>11</sup> Waterstof is 'n aktiewe kettingoordragreagens en lewer 'n versadigde eindgroep vir die polimeer en 'n aktiewe metaalhidried.<sup>12</sup> Alkiellitiumverbindings kan ook gebruik word as oordragreagents.<sup>13</sup> Aluminiumgetermineerde polimere en 'n aktiewe metaalhidried word as produkte verkry.



Skema 3.1.1

'n Katalitiese siklus op grond van die resultate wat hierbo genoem is, word in Figuur 3.1.1 getoon. In hierdie figuur is die terminering van die kettinggroei  $\beta$ -metieleliminasië. Kettinglengte en derhalwe die molekulêre massa van die polimere, word bepaal deur die relatiewe tempo's van kettingvoortsetting en -terminering.

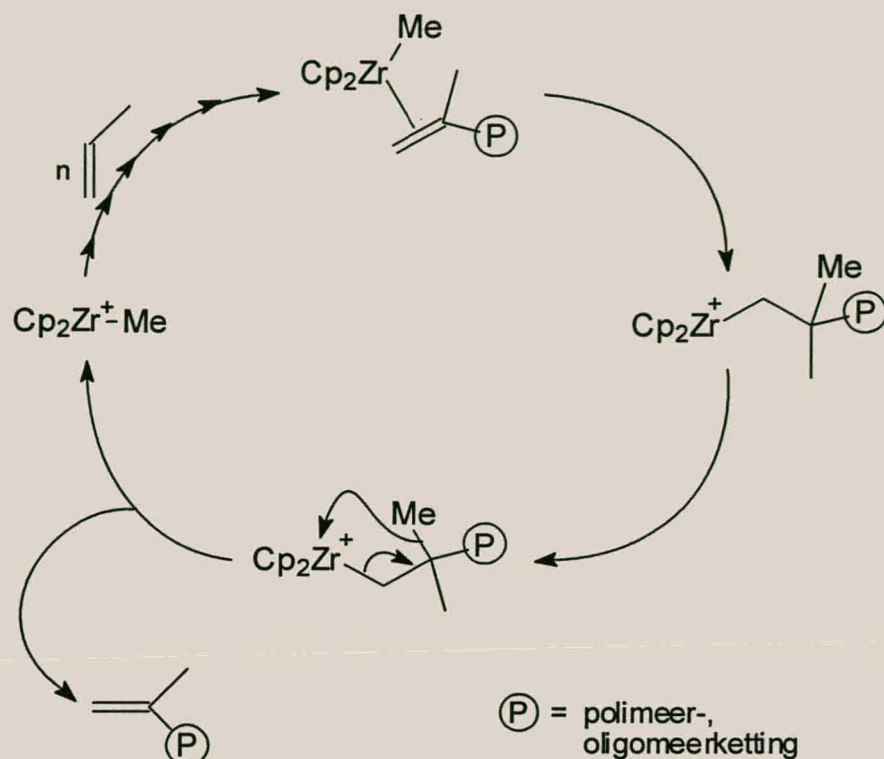
<sup>10</sup> B.J.Burger, M.E.Thompson, W.D.Cotter, J.E.Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1566.

<sup>11</sup> P.L.Watson, D.C.Roe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 6471.

<sup>12</sup> R.F.Jordan, *Adv. Organomet. Chem.*, 1991, **32**, 325.

<sup>13</sup> A.L.Mogstad, R.M.Waymouth, *Macromolecules*, 1992, **25**, 2282.





**Figuur 3.1.1**<sup>14</sup> Katalitiese siklus van sirkonoseen in 'n polimerisasiereaksie

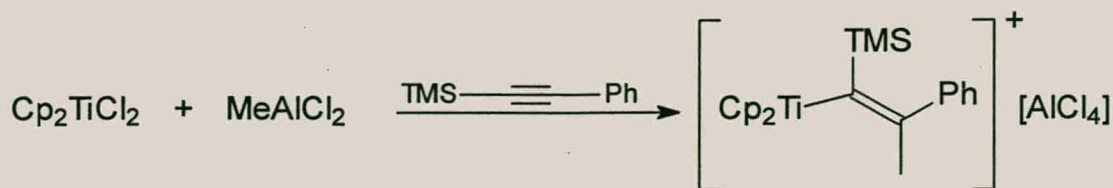
### 3.1.3 Die aktiewe spesie vir katalitiese aktiwiteit

Shilov en medewerkers<sup>15</sup> het al reeds so vroeg as 1960 voorgestel dat die aktiewe spesie in homogene metalloseegebaseerde katalisatore die 14-elektron, kationiese metaalalkiel van die vorm  $[\text{Cp}_2\text{MCl}]^+$  is. Gedurende die tagtigerjare kry Shilov se voorstel ondersteuning nadat Eisch (Reaksie 3.1.1)<sup>16</sup> 'n kationiese produk isoleer vanuit die reaksie van  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{MeAlCl}_2$  en 'n alkyn. Op grond van hierdie ontdekking wil dit voorkom of die katalities aktiewe spesie vir alkeen polimerisasie sisteme ook eerder die metaalalkielkatioon,  $[\text{Cp}_2\text{TiMe}]^+$ , kan wees.

<sup>14</sup> C.Janiak, K.C.H.Lange, P.Marquardt, *GIT Fachz. Lab*, 1996, 7, 716.

<sup>15</sup> G.W.Coates, R.M.Waymouth, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 12, Elsevier Science Ltd., Oxford, UK, 1995, p.1195.

<sup>16</sup> J.J.Eisch, A.M.Piotrowski, S.K.Brownstein, E.J.Grabe, F.L.Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 7219.

**Reaksie 3.1.1**

Nog sterker getuigenis dat kationiese intermediêre die aktiewe spesie vir polimerisasie is, is deur Jordan<sup>17</sup> in 1986 bekend gemaak nadat hy die kationiese kompleks  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{THF})]^+[\text{BPh}_4]^-$ , wat etileen polimeriseer in die afwesigheid van 'n medekatalisator, geïsoleer en gekarakteriseer het.

### 3.1.4 Die rol van MAO (Metielaluminiumoksaan)

Aluminiumalkiel-geaktiveerde homogene metalloseenkatalise is algemeen gebruik gedurende die eerste jare van Ziegler-Natta katalise.<sup>2</sup> Reichert en Meyer<sup>18</sup> het in 1973 ontdek dat 'n bietjie water, wat gewoonlik 'n katalisator vergiftig, die katalitiese aktiwiteit van  $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{EtAlCl}_2$  ten opsigte van etileenpolimerisasie verhoog. Die aanvanklike bevinding was dat aluminiumoksaan vorm na gedeeltelike hidrolise van aluminiumalkielverbindings. Cam en medewerkers<sup>19</sup> se sintese van MAO deur gedeeltelik hidrolise van  $\text{AlMe}_3$  om 'n mengsel van oligomere  $(\text{MeAlO})_n$  ( $5 < n < 20$ ) te vorm, het die vroeëre bevindinge ondersteun.

Gedurende 1976 het Kaminsky en medewerkers<sup>20,21</sup> hoë molekulêre massa aluminiumoksaanverbindings berei deur die gekontroleerde hidrolise van trietielaluminiumoksaanverbindings. Kaminsky was eerste om die aktivering van

<sup>17</sup> R.F.Jordan, W.E.Dasher, S.F.Echols, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986 **108**, 1718.

<sup>18</sup> K.H.Reichert, K.R.Meyer, *Macromol. Chem.*, 1973, **169**, 163.

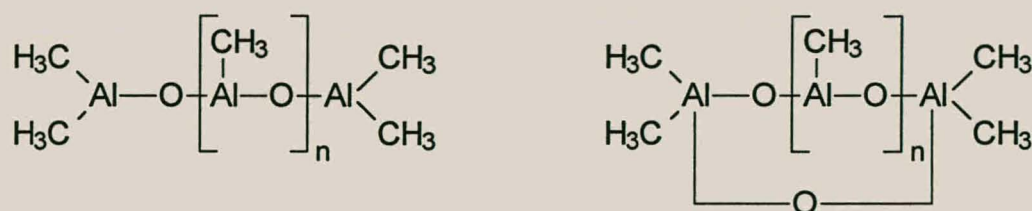
<sup>19</sup> D.Cam, E.Albizzati, P.Cinquina, *Macromol. Chem.*, 1990, **191**, 1641.

<sup>20</sup> W.Kaminsky, A.Anderson, H-G.Cordes, J.Herwig, A.Merck, R.Mottweiler, J.Pein, H.Sinn, H.J.Vollmer, *Angew. Chem.*, 1976, **88**, 689.

<sup>21</sup> W.Kaminsky, J.Kopf, H.Sinn, H.J.Vollmer, *Angew. Chem.*, 1976, **88**, 688.

sirkonoseenverbindinge met MAO ten opsigte van etileenpolimerisasie te rapporteer. 'n Groter molekulêre massa vir MAO het die katalitiese effektiwiteit van die sirkonoseenverbindinge verhoog.<sup>22</sup>

Vertakte en sikliese MAO bevat steeds ongereageerde trimetielaluminium (TMA) aangesien hidrolise nie volledig plaasvind nie.<sup>23</sup> Die algemene voorstelling van MAO (Figuur 3.1.2) maak nie voorsiening vir die feit dat daar TMA aan die MAO gebind is nie. Die hoeveelheid TMA in MAO wissel en speel 'n rol in die effektiwiteit van MAO as katalisator. Volgens werk deur Tritto en medewerkers<sup>24</sup> is TMA nie die medekatalisator nie en speel dus geen rol in die skepping van aktiewe sentra nie. Hierdie studie van Tritto het ook getoon dat verskillende MAO-oplossings verskillende resultate lewer.



**Figuur 3.1.2** Metielaluminiumoksaan

<sup>22</sup> W.Kaminsky, H.Sinn, H.J.Vollmer, R.Woldt *Angew. Chem.*, 1976, **88**, 689.

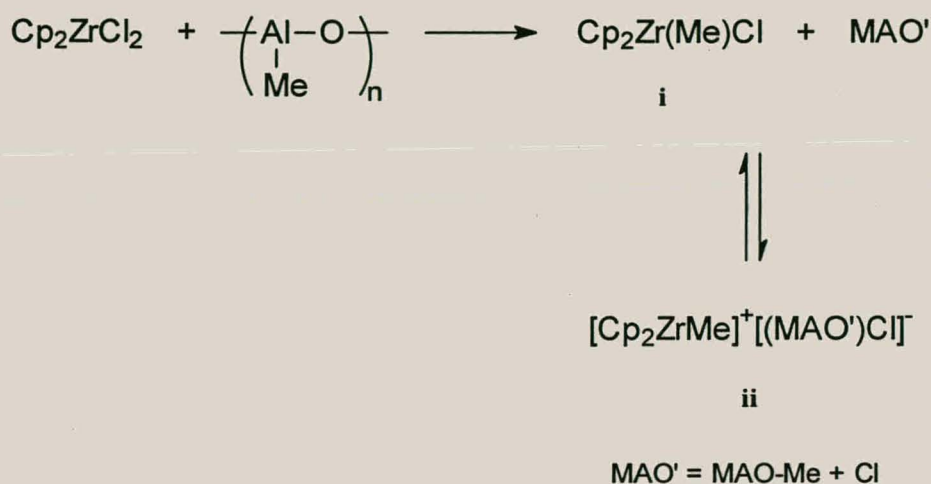
<sup>23</sup> H.Sinn, J.Bleimeister, D.Clausnitzer, L.Tikwe, H.Winter, O.Zarncke, in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, Springer Verlag, Berlin, 1988, p. 257.

<sup>24</sup> I.Tritto, M.C.Sacchi, P.Locatelli, S.X.Li, *Makromol. Symp.*, 1995, **89**, 289.



### 3.1.5 Aktivering met MAO

Aktiewe poli-etileen katalisatore word verkry wanneer MAO gemeng word met groep 4 metalloseenverbindings in 'n molverhouding van ongeveer 1000:1 (MAO:katalisator). Die vermoede bestaan dat 'n oormaat MAO nodig word om 'n ewewigsverskuiwing na 'n ionpaar,  $[\text{metaalalkiel}]^+$  en  $[\text{MAO}'\text{-Me}]^-$ , as die aktiewe spesie teweeg te bring.<sup>25</sup> Hoë katalitiese effektiwiteit veronderstel dat die afgeleide anioon van MAO (ii in Skema 3.1.2) swak gebind en labiel is en maklik verplaas word deur die monomeer in die sisteem.



### Skema 3.1.2

Vinnige liganduitruiling vind plaas wanneer toluleenoplossings van sirkoniumhaliedsoute met MAO behandel word. Die monometielkompleks,  $\text{Cp}_2\text{ZrMeCl}$ , vorm hoofsaaklik. 'n Groot oormaat MAO kan lei tot die vorming van  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ . Hierdie sisteem is katalities aktief wanneer die Al:Zr-verhouding 200:1 of groter is (Skema 3.1.3).<sup>26</sup>

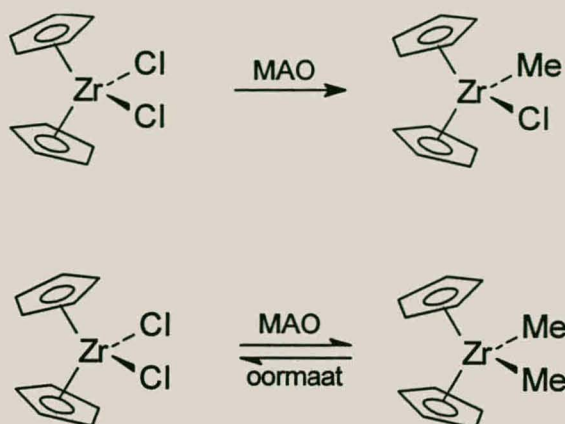
Die elektrostatiese kontak in die ionpaar word versteur in die teenwoordigheid van olefiene om 'n nuwe ionpaar  $[\text{Cp}_2\text{ZrR}(\text{olefien})]^+[\text{CH}_3\text{-MAO}]^-$  te vorm. Die vorming van hierdie ionpaar is noodsaaklik vir die olefiën-invoeging in die Zr-R-binding. Met te sterk eerste

<sup>25</sup> D.Fischer, R.Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **417**, C7.

<sup>26</sup> J. Herwig, W. Kaminsky, *Polym. Bull.*, 1983, 9, 464.



ioonpaarvorming voor addisie van die alkeen, kan die addisie aan die katioon (Figuur 3.1.3) verhoed word.



Skema 3.1.3



Figuur 3.1.3 Katioon betrokke by katalitiese aktiwiteit

### 3.1.5 Oligomerisasie

Volgens die IUPAC-nomenklatuur is oligomere molekules waarvan 'n klein aantal eenhede opeenvolgend aanmekaar gebind is. Fisiese eienskappe van oligomere verander deur 'n eenheid te verwyder of by te voeg. Die lengte van 'n ketting hang af van die aantal reagerende monomere,  $n$  (waar  $2 < n < 100$ ), vir oligomere. Kettingvorming kom in drie stappe voor, naamlik inisiasie, voortsetting en terminering. Vir oligomerisasie is die tempo van voortsetting ( $r_v$ ) en die tempo van terminering ( $r_t$ ) feitlik dieselfde ( $r_v \approx r_t$ ) teenoor  $r_v > r_t$  vir polimerisasiereaksies.

Die belang van  $C_{6-20}$   $\alpha$ -olefiene as bron van industrieel-belangrike chemikalieë neem jaarliks toe. Katalitiese oligomerisasie van olefiene het baie belangstelling uitgelok omdat oligomere nuttige tussenprodukte vir verskeie chemikalieë uitmaak.<sup>27</sup>

Tot en met die ontdekking van metalloseenverbindings was ander katalitiese sisteme gebruik vir oligomerisasie van  $\alpha$ -olefiene as vir polimerisasiereaksies.<sup>28</sup> Mettertyd het dit duidelik geword dat sirkonoseen/MAO-sisteme dalk ook in oligomerisasie aangewend sal kan word en dat hulle hoër regioselektiwiteit toon.<sup>27</sup>

Op enkele uitsonderings na is die oligomerisasie van lang ketting olefiene nog nie goed ondersoek nie.<sup>29</sup> Die algemeen aanvaarde reaksiemeganisme vir metalloseen/MAO katalise word in Figuur 3.1.4 getoon. Soos genoem, lei 'n oormaat MAO in die sisteem tot die vorming van die aktiewe, gemetileerde, kationiese metalloseenkompleks  $[Cp_2ZrMe]^+$ . Koördinasie van 'n  $\alpha$ -olefien aan die oorgangsmetaal (sirkonium in dié geval) vind plaas en word gevolg deur 1,2-migrasie van die metielgroep, oftewel die invoeging van die olefien. Die volgende stap is 'n verdere koördinasie van 'n volgende  $\alpha$ -olefien gevolg deur 'n 1,2-invoeging in die alkielketting. Terminering van die kettingroei gebeur deur  $\beta$ -H-eliminasië om 'n terminale alkeen te vorm. Die lengte van die ketting en die gevolglike  $\beta$ -H-eliminasië word beïnvloed deur die grootte van die snelheidskonstantes vir die invoeging ( $k_i$ ) van 'n  $\alpha$ -olefien en die finale  $\beta$ -H-eliminasië ( $k_{el}$ ). 'n Langer ketting plaas steriese hindering op die sisteem en gevolglik is die reaksiekonstante vir  $\alpha$ -olefieninvoeging kleiner hoe langer die ketting. Die gevormde sirkoniumhidriedkatioon tree verder as katalisator op.

### 3.1.6 Doelstellings

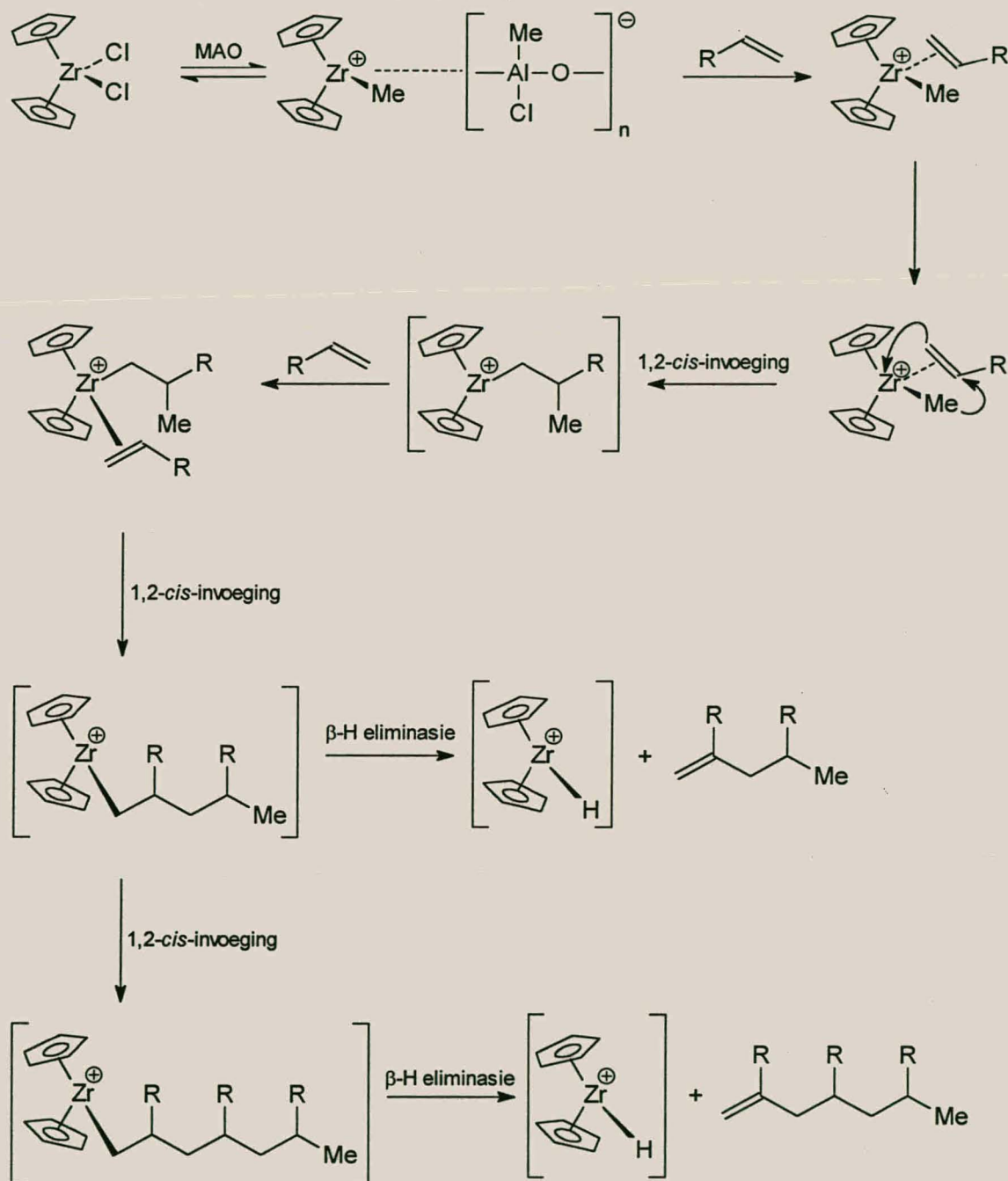
Dit is beplan om kompleks 1 se katalitiese aktiwiteit met etileen en 1-penteen in die teenwoordigheid van MAO te toets. Vrae wat na vore gekom het, is hoe die aktiwiteit

<sup>27</sup> J. Skupenska, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 613.

<sup>28</sup> A.H. Turner, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1983, **60**, 623.

<sup>29</sup> R.G. Bergman, J. Christoffers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 4715.

vergelyk met dié van  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  en verder of die wolframkarbeeneenheid hoegenaamd 'n rol speel? Met ander woorde, hoe sou die aktiwiteit van kompleks 1 vergelyk met dié van byvoorbeeld  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{OR})$ . Sou laasgenoemde enige aktiwiteit besit? Laastens watter soort meganisme sou in al hierdie gevalle ter sprake wees?



**Figuur 3.1.4** Algemene reaksiemeganisme vir oligomerisasie-reaksies



## 3.2 Resultate en bespreking

### 3.2.1 Algemeen

Drie komplekse is gebruik in hierdie studie, naamlik bis(siklopentadiëniel)sirkoniumdichloried, die wolframkarbeenkompleks **1** wat in hoofstuk 2 beskryf is en chloro(metokso)bis(siklopentadiëniel)sirkonium.<sup>30</sup> Tolueenoplossings ( $2.75 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ ) van al die verbindings is gemaak om hul katalitiese aktiwiteit te vergelyk.

### 3.2.2 Polimerisasie van etileen

Die drie komplekse, opgelos in tolueen, is elk met MAO binne-in 'n outoklaaf geaktiveer voordat etileen by die mengsel gevoeg is. Al drie komplekse vorm poli-etileen in die teenwoordigheid van 'n oormaat MAO. Die opbrengs was die hoogste vir  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (14.0 g), dan  $\text{Cp}_2\text{Zr(OMe)Cl}$  (11.6 g) en die wolframkompleks **1** het die laagste opbrengs (8.4 g) getoon onder vergelykbare toestande. Hierdie opbrengste is egter beïnvloed deur die effektiwiteit van die roerder en die spoed waarteen poli-etileen vorm. Vinnige vorming van poli-etileen keer dat die roerder die reaksiemengsel goed kan meng. 'n Uniforme oplossing ontstaan dus nie noodwendig nie en ongereageerde katalisator kan in die gevormde polimeer vasgevang word.

#### 3.2.2.1 KMR-spektroskopie

'n Mengsel van 1,2,4-trichlorobenseen en benseen- $\text{d}_6$  in 'n verhouding 8:2 is as oplosmiddel gebruik in die KMR-monsters van poli-etileen. Die KMR-spektra is opgeneem by 'n temperatuur van 110 °C. Vir al drie monsters word een sein in die proton- en ook in die  $^{13}\text{C}$ -

<sup>30</sup> D.R.Gray, C.H.Brubaker, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 2143.



spektrum waargeneem, soos verwag word vir polietileen. Die chemiese verskuiwing van die seine verskyn in Tabel 3.2.1.

**Tabel 3.2.1**  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data van drie verskillende poli-etileenmonsters

Kompleks gebruik as katalisator	$\delta$ in $^1\text{H}$ -spektrum (dpm)	$\delta$ in $^{13}\text{C}$ -spektrum (dpm)
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	1.39	30.06
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OMe})$	1.46	30.31
Kompleks 1	1.40	30.31

Die chemiese verskuiwing van die seine in die onderskeie spektra verskil weinig tussen die drie polimeermonsters.

### 3.2.2.2 Smeltpuntbepaling

Dit is interessant dat die smeltpunte van die drie monsters poli-etileen duidelik verskil. Die energie van verbranding van die polimeer wat uit kompleks 1 volg verskil ook van die ander twee en is betekenisvol laer. Al hierdie data is in Tabel 3.2.2 saamgevat.

**Tabel 3.2.2** Smeltpunte en energie van verbranding vir die drie verskillende poli-etileenmonsters

Kompleks gebruik as katalisator	Smeltpunt ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta\text{H}$ (J/g)
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	133.71	177.95
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OMe})$	135.04	177.60
Kompleks 1	142.90	148.88

Die verskillende waardes in smeltpunt en energie van verbranding dui op 'n verskil in kristalliniteit en ook in molekulêre massa van die spesifieke poli-etileen.

Inligting soos molekulêre massa is egter moeilik om te bekom. Daar kan wel met sekerheid gesê word dat die drie poli-etileenmonsters verskil. Die eienskappe van die katalisator speel sekerlik hier die deurslaggewende rol. Verdere studie word benodig ten einde hierdie verskille beter te karakteriseer en ook aan te toon hoe die drie katalisatore se werking verskil.

### 3.2.3 Oligomerisasie van 1-penteen

Die katalisator, opgelos in toluen, is met MAO geaktiveer waarna 1-penteen bygevoeg is. Hierdie reaksiemengsel is vir 24 uur by kamertemperatuur geroer. Die produkte van die oligomerisasiereaksie is met behulp van gaschromatografie geïdentifiseer. Bekende verbindings se retensietye met 'n bepaalde temperatuurprogram is gebruik om die produkte te identifiseer.

Vir al drie komplekse is 'n dimeer, 'n trimeer, 'n tetrameer asook hoër oligomere gevorm. Die opbrengs is met behulp van 'n bekende hoeveelheid nonaan in elke reaksiemengsel bepaal. In die berekeninge is aanvaar dat die een mol nonaan en een mol dimeer of oligomeer dieselfde invloed op die detektor het.

Al die eksperimente in in duplikaat uitgevoer. In elke geval is 0.137 mol 1-penteen as monomeer gebruik. 'n Omsetting van 100 % na die dimeer beteken dat 0.0684 mol dimeer vorm, en vir 'n 100 % omsetting na die trimeer sal 0.0456 mol trimeer vorm. Op hierdie grondslag is 'n persentasie omsetting bereken vir al drie die katalitiese sisteme (Tabel 3.2.3 en Figuur 3.2.1). Die tydsverloop vir die reaksies was 24 uur in alle gevalle.

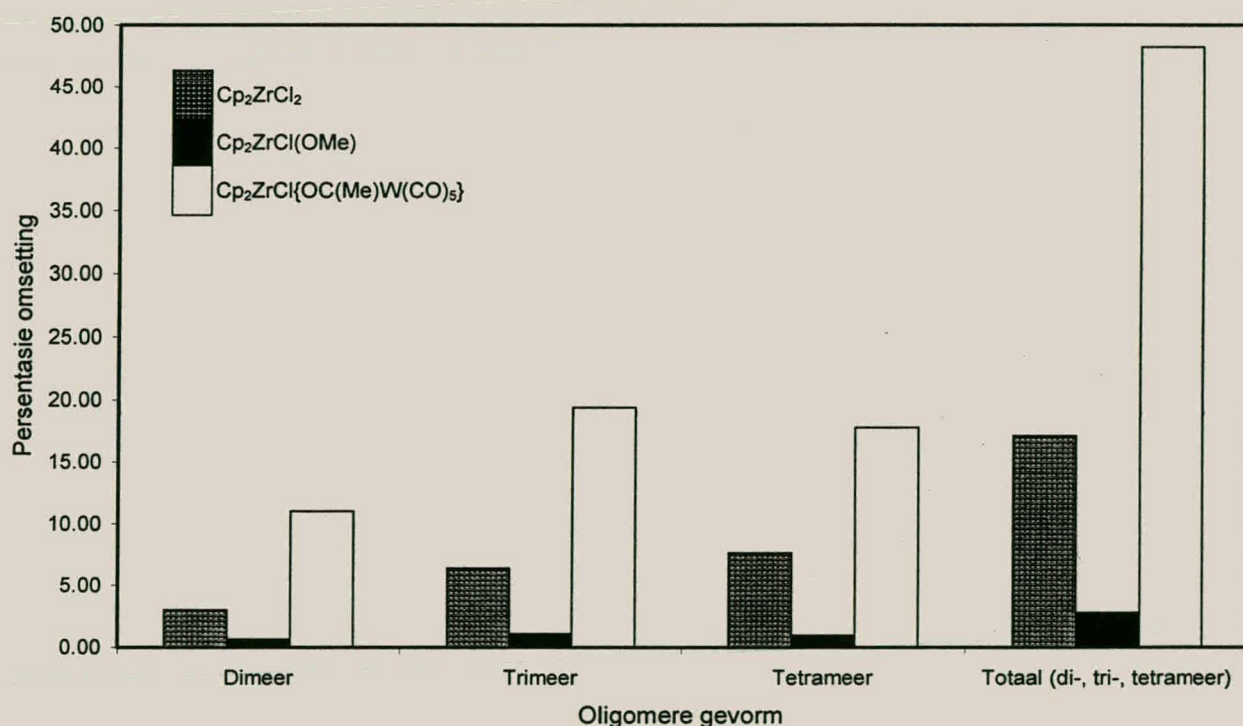
**Tabel 3.2.3** Persentasie omsetting vir die drie katalitiese sisteme.

Kompleks	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OMe})\text{Cl}$	Kompleks 1
% omsetting (dimeer)	3.03	0.71	11.03
% omsetting (trimeer)	6.42	1.13	19.40
% omsetting (tetrameer)	7.65	0.99	17.78



In Figuur 3.2.1 word die persentasie omsetting van 1-penteen na verskillende oligomere saamgevat. Oligomere groter as tetramere word nie in ag geneem nie.

Hierdie resultate toon dat kompleks 1 by verre die effektiëfste katalisator is terwyl  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OMe})\text{Cl}$  'n swak katalisator is. Onder die gekose reaksietoestande vorm nagenoeg ewe veel tetramere en trimere en minder dimere. Die totale opbrengs van die drie katalisatore (17.1 % vir  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , 2.8 % vir  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OMe})\text{Cl}$  en 48.2 % vir  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}\{\text{OC}(\text{Me})\text{W}(\text{CO})_5\}$ ) is min en sal dus nie onder die genoemde reaksietoestande praktiese toepassing vind nie. Dit kan genoem word dat optimering van die reaksie met  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  gelei het tot 'n kwantitatiewe en effektiëwe omsetting. So 'n studie moet ook nog met die dikernige kompleks uitgevoer word.

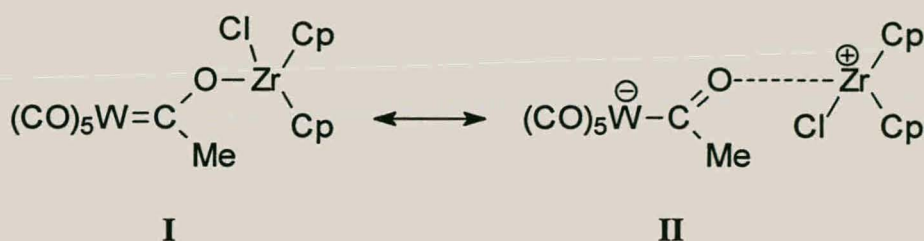


**Figuur 3.2.1** Persentasie omsetting van 1-penteen na dimere, trimere, tetramere met die onderskeie katalisatore

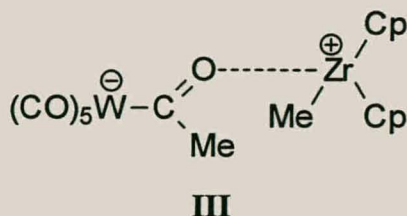
Omdat geen studie van die meganisme vir die twee (OR)-gesubstitueerde tipes katalisatore nog onderneem is nie, moet die huidige resultate in terme van die voorgestelde meganismes vir metalloseendichloriedes geïnterpreteer word. Ten aanvang kan gesê word dat 'n normale, kovalente (Zr-O)-binding na verwagting moeilik sal breek. Die verskil in die aard van hierdie

binding in die twee komplekse,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OMe})$  en **1**, kan egter gebruik word om die verskil in reaktiwiteit tussen die metoksie- en die dikernige sirkonoseenverbinding te rasionaliseer.

Die bydraende strukture (Figuur 3.2.2) vir die dikernige verbinding is tevore genoem. Vir oksikarbeenkompleks speel die asielvorm (**II**) 'n redelik belangrike rol. Dit impliseer dat die gemetileerde ionpaar (**III**) in Figuur 3.2.3 as die aktiewe katalisator sou kan optree na behandeling met MAO. Opeenvolgende alkeenaddisie en invoeging gevolg deur  $\beta$ -eliminasië gee aanleiding tot oligomerisasie.



**Figuur 3.2.2** Resonansstrukture van **1**



**Figuur 3.2.3** Moontlike ionpaar wat vorm vir **1**

In die geval van  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OMe})$  kan, as gevolg van die  $(\text{OMe})$ -groep, so 'n ionpaar nie as voorloper-katalisator vorm nie. Die  $(\text{Zr-O})$ -binding word ook moeiliker gebreek as vir die dikernige verbinding en die kompleks sal nie so effektief as katalisator kan optree nie.



### 3.3 Opsomming

Al drie die komplekse wat getoets is toon katalitiese aktiwiteit ten opsigte van polimerisasie van etileen. 'n Vergelyking van die opbrengste is hier nie moontlik nie omdat vorming van polietileen so vinnig plaasvind dat die roerder nie goeie vermenging meebring nie. Kwalitatief wil dit voorkom asof  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  die vinnigste en  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}\{\text{OC}(\text{Me})\text{W}(\text{CO})_5\}$  die stadigste gereageer het.

Al drie komplekse is ook aktief ten opsigte van die oligomerisasie van 1-penteen en daar kan betekenisvol gediskrimineer word met 'n gevolglike aktiwiteitsorde  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}\{\text{OC}(\text{Me})\text{W}(\text{CO})_5\} > \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 > \text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OMe})$ .

Dit is moontlik om die hoër reaktiwiteit van die dikernige karbeenkompleks aan ionopaarvorming toe te skryf wat nie by  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OMe})$  kan voorkom nie. Indien die ionopaar gesintetiseer kan word, en die voorgestelde meganisme is korrek, behoort oligomerisasie sonder die gebruik van MAO plaas te vind. Katalise van olefiene sonder die gebruik van MAO is iets wat verrykende gevolge in polimerisasie en oligomerisasie van olefiene kan hê.

## 3.4 Eksperimenteel

### 3.4.1 Algemeen

Alle reaksies is uitgevoer met 'n standaard vakuumlyn, Schlenkbuis- en outoklaaftegnieke onder 'n positiewe stikstofdruk.

Tolueen en 1-penteen is gedistilleer en oor molekulêre siwwe gedroog voor gebruik.

$^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$  KMR-spektra is opgeneem in benseendichlorometaan met 'n Varian VXR 300 apparaat by  $110^\circ\text{C}$ .

Produkte verkry deur oligomerisasiereaksies van 1-penteen is met behulp van gaschromatografie op Perkin Elmer Autosystem XL gaschromatograaf verkry.

Etileen is aangekoop van BOC Gases Ltd. en 1-penteen, nonaan en  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  is vanaf Aldrich aangekoop. Kompleks 1 se sintese is in hoofstuk 2 bespreek en  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OMe})\text{Cl}$  is berei volgens die bereidingsmetode van Gray en Brubaker<sup>28</sup> en gekarakteriseer deur KMR-data met litratuurdata te vergelyk.

Alle reaksies is met die hulp van Dr. U. Wahner uitgevoer.

### 3.4.2 Polimerisasiereaksies

#### 3.4.2.1 Polimerisasie van etileen met $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$

Tolueen ( $20\text{ cm}^3$ ) is met behulp van 'n spuitnaald in 'n outoklaaf gespuit.  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (1.41 mg,  $5.5 \times 10^{-3}\text{ mmol}$ ) is opgelos in tolueen ( $5\text{ cm}^3$ ) en by die tolueen in die outoklaaf gevoeg. MAO ( $2.41\text{ cm}^3$ ,  $\sim 3.7\text{ mmol}$ ) is by hierdie oplossing gevoeg. Die oplossing is vir 'n paar minute geroer waarna die outoklaaf geweeg is. Etileen (7 bar) is by die outoklaaf ingelaat terwyl geroer is. Die outoklaaf is weer geweeg. Na 3 uur by kamertemperatuur is die ongereageerde

etileen toegelaat om te ontsnap, die outoklaaf geweeg en oopgemaak. Die polimeer wat gevorm het is gesuiwer deur die orige MAO met metanol te blus. Hierdie emulsie is vir 10 minute geroer waarna dit gefiltreer is. Die polimeer is herhaaldelik met MeOH gewas. Daarna is die metanol onder vakuum afgedamp.

Opbrengs (polimeer): 14.0 g

### 3.4.2.2 Polimerisasie van etileen met $[(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{Me})\text{OZrCp}_2\text{Cl}\}]$ (1)

Vir hierdie reaksie is kompleks 1 (3.4 mg,  $5.5 \times 10^{-3}$  mmol) as kataliasator gebruik. Dieselfde reaksiemetode as in 3.4.2.1 is gebruik.

Opbrengs (polimeer): 8.5 g

### 5.4.2.3 Polimerisasie van etileen met $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OMe})\text{Cl}]$

Die reaksiemetode en reaksiekondisies wat in hierdie afdeling vir  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OMe})\text{Cl}$  (1.38 mg,  $5.5 \times 10^{-3}$  mmol) gebruik is, is identies aan die metode wat in 3.4.2.1 gebruik is.

Opbrengs (polimeer): 11.6 g

## 3.4.3 Oligomerisasiereaksies

### 3.4.3.1 Oligomerisasie van 1-penteen met $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$

Tolueen ( $10 \text{ cm}^3$ ) is met behulp van 'n spuitnaald in 'n Schlenkbuis gespuit.  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (1.41 mg,  $5.5 \times 10^{-3}$  mmol) is opgelos in tolueen ( $5.5 \text{ cm}^3$ ) en by die tolueen in die schlenkbuis gevoeg saam met  $1 \text{ cm}^3$  nonaan. MAO ( $2.41 \text{ cm}^3$ ) is by hierdie oplossing gevoeg. Die oplossing is vir 3 minute geroer. 1-Penteen ( $15 \text{ cm}^3$ ) is by die oplossing gevoeg. Die

reaksiemengsel is vir 24 uur by kamertemperatuur geroer. Ongereageerde MAO is geblus met 5 cm<sup>3</sup> MeOH en die oplossing gefiltreer. Die metanol is onder vakuum afgedamp.

#### 3.4.3.2 Oligomerisasie van 1-penteen met [(CO)<sub>5</sub>W{=C(Me)OZrCp<sub>2</sub>Cl}] (1)

Dieselfde reaksiemetode en kondisies as wat in afdeling 3.4.3.1 gevolg is, is met kompleks 1 (3.4 mg, 5.5x10<sup>-3</sup> mmol) as katalisator gebruik.

#### 3.4.3.3 Oligomerisasie van 1-penteen met [Cp<sub>2</sub>Zr(OMe)Cl]

Cp<sub>2</sub>Zr(OMe)Cl (1.38 mg, 5.5x10<sup>-3</sup> mmol) is opgelos in toluen (5.5cm<sup>3</sup>) en dieselfde reaksiemetode as wat in afdeling 3.4.3.1 gevolg is, is gebruik.



# HOOFTUK 4

---

## Pentakarbonieltiasoliemangaankomplekse

---

### 4.1 Inleiding

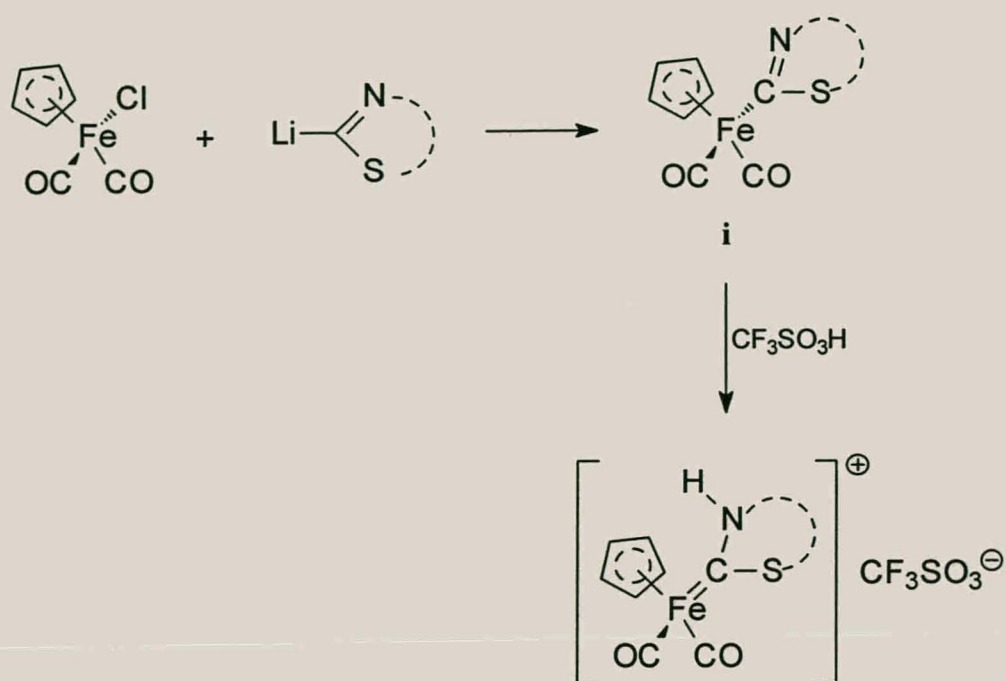
Die oogmerk van die tweede deel van hierdie verhandeling is om pentakarbonieltiasolinilideemangaankomplekse op 'n manier wat nie tevore vir mangaan gedoen is nie, te berei. As tussenproduk vorm 'n neutrale pentakarbonieltiasoliemangaankompleks wat moontlik geïsoleer en gekarakteriseer kan word. In hierdie hoofstuk gaan mangaankomplekse met 'n (Mn-C)- $\sigma$ -binding en oorgangsmetaalkomplekse met heterosikliese ligande en 'n (M-C)- $\sigma$ -binding (M = 'n oorgangsmetaal) bestudeer word. Die tiasolinilideemangaankomplekse word in die volgende hoofstuk bespreek.

#### 4.1.1 Oorgangsmetaalkomplekse met pseudo-aromatiese ligande

Voordat mangaankomplekse met Mn-C  $\sigma$ -bindings bespreek word, moet eers gekyk word na die reaksies wat aanleiding gegee het tot hierdie studie. Aan die begin van die dekade het Raubenheimer en medewerkers<sup>1</sup> 'n studie van Öfele-Lappert-tipe ysterkarbeenkomplesse met pseudo-aromatiese ligande uitgevoer. Hierdie sintese is in twee stappe uitgevoer, waarvan die eerste stap die belangrike stap is vir hierdie bespreking. 'n Tiasolielkompleks i met 'n (Fe-C)- $\sigma$ -binding word verkry. In Skema 4.1.1 word die eerste sowel as die tweede stap getoon. Die tweede stap behels die protonering van die tiasolielligand om 'n karbeenkomples te vorm. 'n Breedvoerige bespreking oor die karbeenvorming volg in hoofstuk 5.

---

<sup>1</sup> H.G.Raubenheimer, F.Scott, S.Cronje, P.H.van Rooyen, K.Psotta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 1009.



Skema 4.1.1

Die eerste stap van Skema 4.1.1 gee die neutrale tiasolielkompleks i as produk sowel as LiCl wat as 'n sout maklik geskei is van die produk deur middel van filtrasie. Die tiasolielkompleks i is op preparatiewe plate gesuiwer. Bensotiasool sowel as 4-metieltiasool is as uitgangstowwe gebruik.

Alhoewel mangaankomplekse met pseudo-aromatiese ligande en 'n Mn-C  $\sigma$ -binding bekend is, is tiasool nog nie vantevore as ligand gebruik nie. Stone en medewerkers het mangaankarbeenkomplekse soortgelyk aan die karbeenkompleks in Skema 4.1.1 berei, maar het 'n ander reaksiemetode, waartydens daar nie 'n (Mn-C)- $\sigma$ -binding vorm nie, gebruik. In hierdie hoofstuk gaan die bereiding van pentakarbonieltiasolielmangaankomplekse ondersoek word. Voor hierdie komplekse bespreek word, word 'n agtergrond oor pentakarbonielmangaankomplekse met Mn-C  $\sigma$ -bindings gegee.

### 4.1.2 Pentakarbonielalkielmangaankomplekse

Die eerste verbindings met 'n mangaan-koolstof  $sp^3$   $\sigma$ -binding is in 1937 deur Gilman en medewerkers berei deur  $MnI_2$  met die Grignard-reagens  $PhMgBr$  te reageer.<sup>2,3</sup> Die produkte wat verkry is, kon nie gekarakteriseer word nie en is tentatief aanvaar as  $(C_6H_5)_2Mn$  en  $PhMnI$ .

Die eerste volledig gekarakteriseerde mangaankompleks wat 'n mangaan-koolstof  $\sigma$ -binding bevat is deur Closson en medewerkers gemaak.<sup>4</sup> Die eerste van hierdie komplekse was  $(CO)_5MnMe$  (Reaksie 4.1.1) en  $(CO)_5Mn(COMe)$  (Reaksie 4.1.2). Hierdie twee komplekse is berei deur die reaksie van  $Na[Mn(CO)_5]$  met  $MeI$  en  $ClCOMe$  onderskeidelik, waartydens  $[Mn(CO)_5]^-$  as nukleofiel optree en die halied van die alkielhalied of asielhalied verplaas. Hierdie metode om alkielkarbonielkomplekse van mangaan te verkry word steeds algemeen gebruik.



Reaksie 4.1.1



Reaksie 4.1.2

Ander elektropositiewe metale kan dieselfde rol as natrium in bostaande voorbeelde speel en spesies wat later gebruik is om dieselfde reaksies te gee is o.a.  $Li[Mn(CO)_5]$ ,  $K[Mn(CO)_5]$ ,  $Mg[Mn(CO)_5]Br$ ,  $Tl[Mn(CO)_5]_3$ ,  $Hg[Mn(CO)_5]_2$  en  $Cd[Mn(CO)_5]_2$ .<sup>5,6</sup>

<sup>2</sup> H.Gilman, J.C.Bailie, *J. Org. Chem.*, 1937, **2**, 84.

<sup>3</sup> H.Gilman, R.H.Kirby, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2046.

<sup>4</sup> R.D.Closson, J.Kozikowski, T.H.Coffield, *J. Org. Chem.*, 1957, **22**, 598.

<sup>5</sup> J.M.Burlitch, S.W.Ulmer, *J. Organomet. Chem.*, 1969, **19**, P22.

<sup>6</sup> A.T.T.Hsieh, M.J.Mays, *J. Organomet. Chem.*, 1970, **22**, 29.



Gedurende die laaste twee dekades was hierdie bereidingsmetode van Closson, waarin die anioon  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  gebruik word vir die sintese van mangaanalkielkomplekse, steeds die mees algemene metode. Newereaksies kon beperk word deur die omsetting by lae temperature uit te voer. 'n Groot verskeidenheid alkielkomplekse van die tipe  $(\text{CO})_5\text{MnR}$  waar R 'n normale alkiel van 4 – 18 koolstofatome is, is al berei.<sup>7,8</sup>

Die bereiding van 'n asielmangaankompleks gevolg deur dekarboksilering is nog 'n reaksiemetode wat gevolg kan word om alkielmangaankomplekse te verkry. Motz en medewerkers<sup>9</sup> het die bereiding van 'n groot verskeidenheid alkiel- en arielkomplekse via dekarboksilering gerapporteer. Hierdie groep het aanvanklik hul navorsing toegespits op die splitsing van die (Mn-C)-binding in komplekse van die vorm  $\text{RMn}(\text{CO})_5$  en  $\text{RC}(\text{O})\text{Mn}(\text{CO})_5$  en het uitgevind dat die asielkomplekse eers dekarboksilering ondergaan voordat die (Mn-C)-binding splits. Die meeste van die alkielkomplekse wat Motz en medewerkers in hul studie oor die splitsing van (Mn-C)-bindings gebruik het, is via die asielkomplekse berei.

'n Ander bereidingsmetode behels die gebruik van pentakarbonielmangaanhidried,  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$ . Die reaksie tussen  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$  en diasometaan by  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  lewer die alkielkompleks  $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$  as produk.<sup>10</sup>

Die bereiding van mangaanalkielverbindings deur die soortgelyke reaksie tussen 'n alkeen en  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$  is minder algemeen.  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$  word ook gebruik in die hidroformulering van  $\alpha$ -siklopropielstireen wat met 'n ringopening gepaard gaan. Mangaanalkielkomplekse word as 'n intermediêre kompleks gevorm in dié hidroformulering.<sup>11</sup> Die mangaanalkieltussenproduk van die hidroformuleringsreaksie is die produk van Reaksie 4.1.4.

<sup>7</sup> T.W.Lee, R.-S.Liu, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **320**, 212.

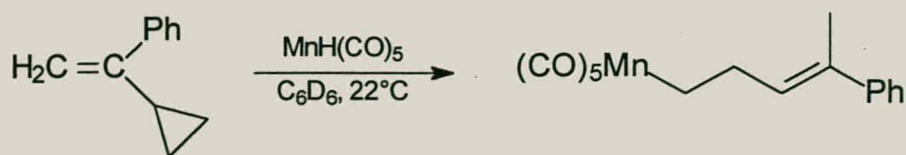
<sup>8</sup> M.Akita, N.Kakinuma, Y.Moro-oka, *J. Organomet. Chem.*, 1988, **386**, 92.

<sup>9</sup> P.L.Motz, D.J.Sheeran, M.Orchin, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **383**, 202.

<sup>10</sup> W.Hieber, G.Wagner, *Z. Naturforsch., Teil B*, 1957, **12**, 478.

<sup>11</sup> R.M.Bullock, B.J.Rappoli, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **429**, 345.



**Reaksie 4.1.4**

### 4.1.3 Pentakarbonielariel- en pentakarbonielvinielmangaankomplekse

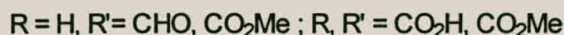
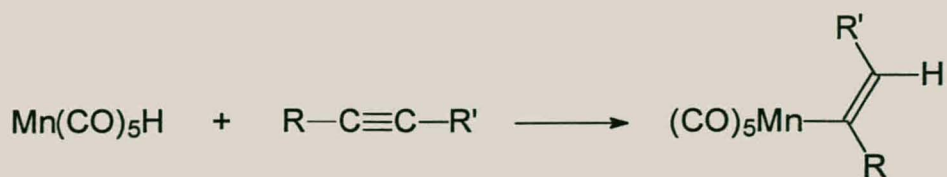
Die gedelokaliseerde aromatiese ringsisteem veroorsaak dat reaksies moeiliker plaasvind vir aromatiese sisteme as vir alkielsisteme, met ander woorde dat pentakarbonielmangaanarielkomplekse moeiliker gevorm word as pentakarbonielmangaanalkielkomplekse. Die metaal-arielkoolstof ( $M-C_{\text{ariel}}$ )-binding is egter sterker as die ooreenstemmende metaal-alkielkoolstof ( $M-C_{\text{alkiel}}$ )-binding as gevolg van groter oorvleueling van die  $sp^2$  koolstofatome van arielverbinding teenoor die  $sp^3$  koolstofatome van alkielverbinding met die metaalorbitale.

In afdeling 4.1.2 is die bereidingsmetode van Closson<sup>4</sup> bespreek. Hierdie metode behels die reaksie tussen  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  en 'n haliedverbinding. In 1966 het King en medewerkers<sup>12</sup> 'n studie van reaksietempo's van die reaksie tussen  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  en verskeie alkielhaliede uitgevoer en gevind dat die pentakarbonielmangaanioon nie 'n besondere sterk nukleofiel is nie. Hierdie studie van King verklaar hoekom Closson se bereidingsmetode nie vir viniel- of arielmangaankomplekse werk nie. 'n Sterk nukleofiel word benodig om die halied gebind aan die aromatiese ring te verplaas.

Wat vinielmangaankomplekse aanbetref het Booth en Hargreaves<sup>13</sup> aan die einde van die sestigerjare die reaksies van  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$  met alkyne ondersoek en 'n verskeidenheid vinielverbindinge as produkte verkry. Die reaksie is in diëtieleter of in koolstoftetrachloried uitgevoer en die opbrengste wissel van 57 % tot 93 % (Reaksie 4.1.5).

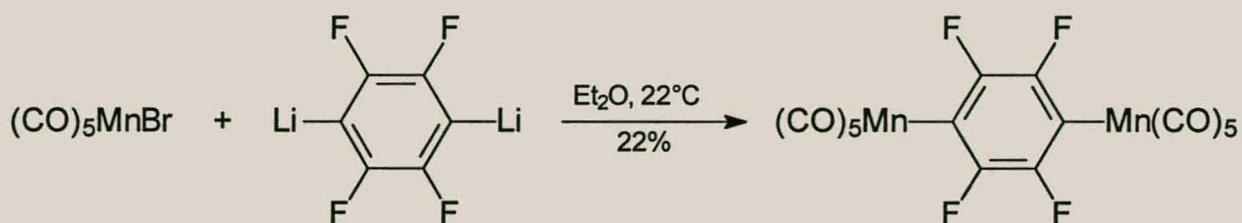
<sup>12</sup> R.E.Dessy, R.L.Pohl, R.B.King, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5122.

<sup>13</sup> B.L.Booth, H.G.Hargreaves, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 2766.



### Reaksie 4.1.5

Nukleofiliese aromatisiese substitusie vereis die teenwoordigheid van groepe op die ring wat die elektrondigtheid op die ring verminder. Fluooratome word dikwels gebruik om hierdie rol te vervul. Hierdie reaksies moet dikwels onder ekstreme toestande uitgevoer word. Die voorbeeld wat in Reaksie 4.1.6 getoon word is in diëtieleter onder terugvloei uitgevoer.<sup>14</sup> Organometaalkomplekse met litium<sup>15,16</sup>, magnesium<sup>17</sup>, kwik<sup>18</sup> en silwer<sup>19</sup> is in hierdie tipe sinteses gebruik.



### Reaksie 4.1.6

Die bogenoemde reaksie se opbrengs is 22 %. 'n Beter opbrengs word verkry deur 'n twee-stap sintese<sup>20</sup> waarin die asielkompleks eers berei word en die alkiel-, ariel- of vinielmangaankompleks deur dekarboksilering verkry word. Dekarboksilering is termies of fotokatalities bewerkstellig. Hierdie bereidingsmetode is die metode wat die meeste gebruik

<sup>14</sup> A.D.Hunter, A.B.Szigety, *Organometallics*, 1989, **8**, 2670.

<sup>15</sup> P.M.Treichel, M.A.Chaudhari, F.G.A.Stone, *J. Organomet. Chem.*, 1963, **1**, 98.

<sup>16</sup> G.Yagupsky, W.Mowat, A.Shortland, G.Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1970, 1369.

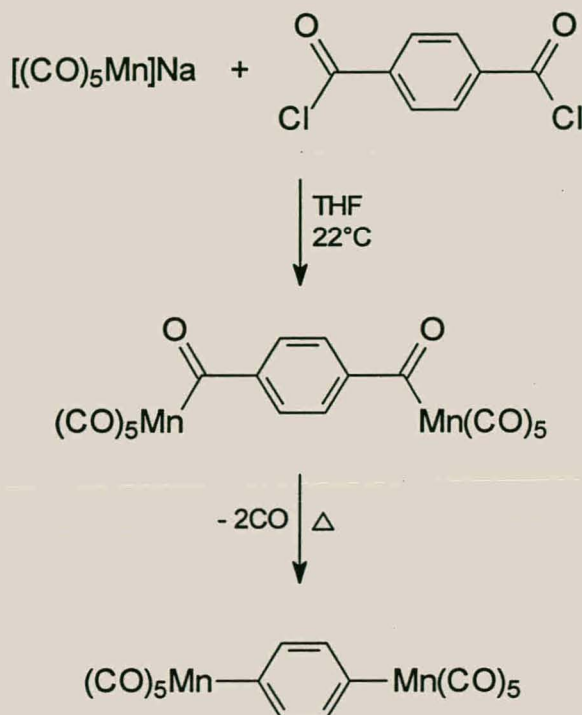
<sup>17</sup> E.Lindner, G.Funk, S.Hoehne, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1979, **18**, 535.

<sup>18</sup> R.J.Cross, N.H.Tennent, *J. Organomet. Chem.*, 1974, **72**, 22.

<sup>19</sup> R.B.King, W.C.Zipperer, *J. Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 2119.

<sup>20</sup> R.B.King, M.B.Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, 1964, **2**, 15.

word om mangaanarielkomplekse te berei. 'n Opbrengs van 93 % is verkry vir Reaksie 4.1.7 waar die produk 'n dikernige kompleks is.<sup>21</sup>



**Reaksie 4.1.7**

### 4.1.3 Mangaankomplekse met heterosikliese ligande

Die fokus van hierdie hoofstuk val op pentakarbonielmangaankomplekse met tiasolielligande. Om hierdie rede handel hierdie afdeling oor mangaankomplekse soortgelyk aan dié wat in die vorige afdelings bespreek is, met die verskil dat heterosikliese ligande gebruik is.

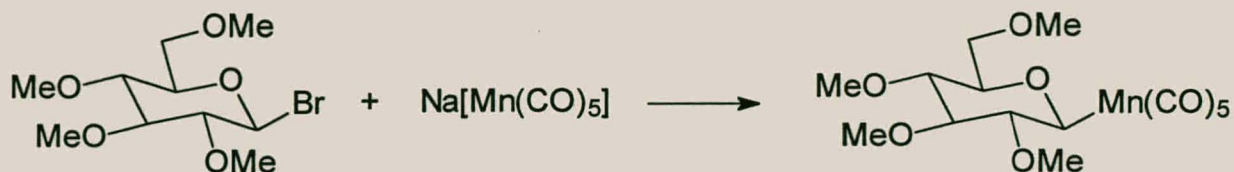
Deshong en medewerkers<sup>22</sup> het in 1985 daarin geslaag om uit  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  en haliedverbindinge 'n paar organomangaankarbonielkomplekse te berei wat elk een heterosikliese glikosiedligand bevat (Reaksies 4.1.8). Deshong het dieselfde metode gebruik as Closson<sup>4</sup> in 1957, gebruik om  $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$  te berei. Die teenwoordigheid van die vier

<sup>21</sup> S.F.Mapolie, J.R.Moss, *Polyhedron*, 1991, **10**, 717.

<sup>22</sup> P.Deshong, G.A.Slough, V.Elango, G.L.Trainor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 7788.

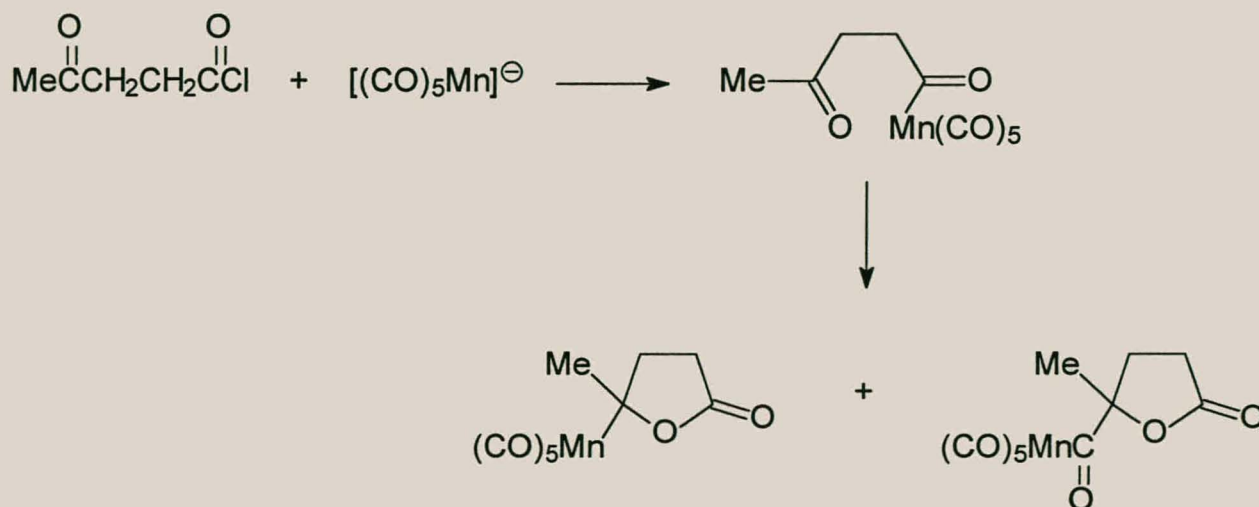


metoksiegroepe verminder die elektrondigtheid op die ring en maak die moontlikheid van nukleofiliese substitusie groter (Reaksie 4.1.8).



Reaksie 4.1.8

Sikliese mangaankomplekse met C  $sp^3$ -gebonde ligande is ook geïsoleer uit reaksies waartydens 'n herrangskikking plaasvind deur middel van  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -groeppigrasie (Reaksie 4.1.9). Twee produkte is verkry aangesien CO-invoeging kan plaasvind.



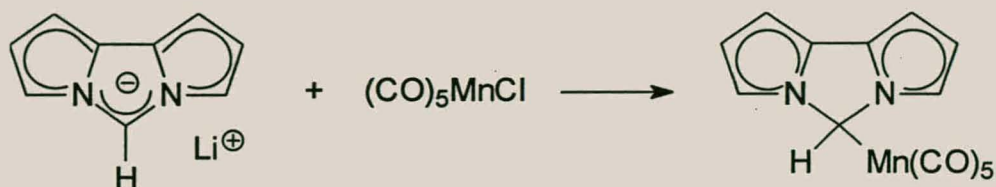
Reaksie 4.1.9

In 1984 het Burger en medewerkers<sup>23</sup> daarin geslaag om 'n pentakarbonielmangaankompleks met 'n heterosikliese ligand wat aromtiese karakter besit, te berei. Die dipirolimidinasoliel ligand is in dié geval aan die pentakarbonielmangaangroep gebind via 'n metaal-koolstof  $\sigma$ -binding vanaf die sentrale ring (Reaksie 4.1.10). In die ligand wat deur Burger gebruik is, is daar geen vrye elektronpaar op die stikstofatome nie omdat beide deel van ringsisteme

<sup>23</sup> U.Burger, C.Perret, G.Bernadinelli, E.P.Kundig, *Helv. Chim. Acta*, 1984, 67, 1984.



uitmaak. Gevolglik is binding tussen die stikstofatome en metale nie moontlik nie. Die opbrengs van hierdie reaksie is baie laag (18%) en gee 'n verskeidenheid produkte wat chromatografies geskei is.



**Reaksie 4.1.10**

#### 4.1.4 Doelstellings

In die voorafgaande bespreking het dit aan die lig gekom dat pentakarbonielarielmangaan-komplekse nie berei kan word deur  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  en 'n aromatiese halogeenverbinding te gebruik nie omdat die nukleofiel  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  nie sterk genoeg is nie.<sup>12</sup> Die reaksie is wel deur Closson<sup>4</sup> uitgevoer om pentakarbonielalkielmangaanverbindings te berei. Die vraag is of hierdie nukleofiel sterk genoeg is om pentakarbonielmangaankomplekse met pseudo-aromatiese ligande te berei? Vir hierdie doel is tiasolielligande gebruik om Closson se metode te beproef.

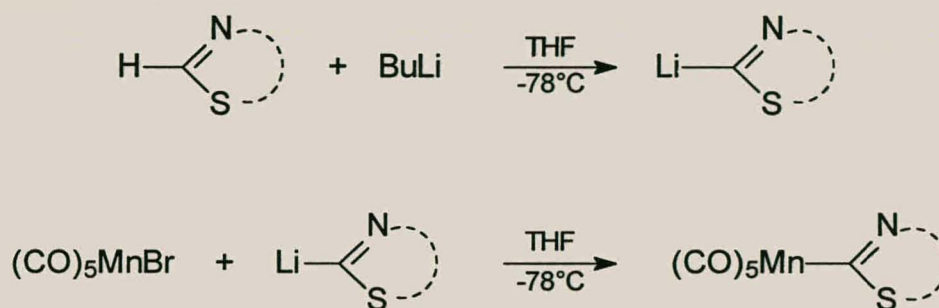
Nog 'n manier om komplekse van hierdie tipe te berei is om  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$  met 'n organometaalkompleks te reageer, soos wat Hunter en Szigety<sup>14</sup> vir arielkomplekse gedoen het. Raubenheimer *et. al.*<sup>1</sup> het 'n soortgelyke reaksie vir yster uitgevoer, behalwe dat tiasoliellitium as organometaalverbinding gebruik is. In hierdie ondersoek is dus ook gepoog om  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$  in plaas van  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  te gebruik. Dit is ook beplan om die twee metodes met mekaar te vergelyk.

Die rede vir die bereiding van hierdie komplekse is dat hulle gebruik kan word vir die vorming van die verlangde karbeenkomplekse wat in die volgende hoofstuk bespreek word.

## 4.2 Resultate en bespreking

### 4.2.1 Die bereiding van $(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{\text{C}=\text{NCHCHS}}\}$ (3), $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{\text{C}=\text{NCMeCHS}}\}]$ (4)

Twee verskillende sintetiese roetes is gebruik om die twee heterosikliese pentakarbonielkomplekse in hierdie reeks te berei. Beide komplekse is berei deur die reaksie van pentakarbonielmangaanbromied<sup>24</sup> met die tiasoliellitium in THF by  $-78^\circ\text{C}$ , soortgelyk aan die reaksie van Hunter en Szigety<sup>14</sup> (Skema 4.2.1) (hierna metode 1 genoem).



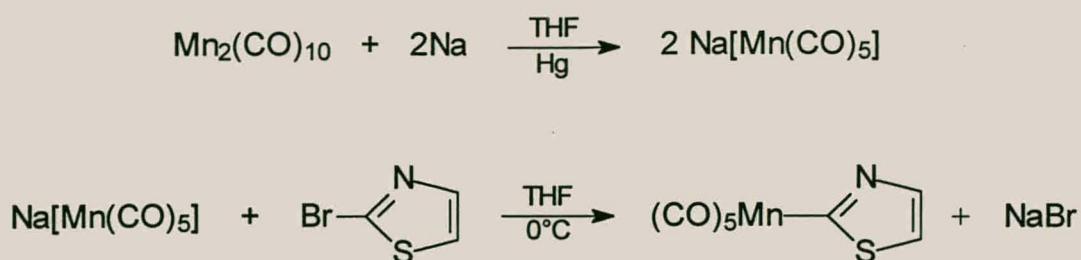
Skema 4.2.1

Kompleks 3 is ook op 'n tweede metode (hierna metode 2 genoem) berei, 'n metode soortgelyk aan die metode wat Closson<sup>4</sup> gebruik het vir alkielmangaankomplekse, naamlik die reaksie van  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ <sup>25</sup> met 'n tiasolielhalied (Skema 4.2.2). Hierdie reaksie is by 'n  $0^\circ\text{C}$  uitgevoer, heelwat warmer as die eerste bereidingsmetode se  $-78^\circ\text{C}$ .

Beide komplekse se ekstraksie is flitschromatografies gesuiwer om geel mikrokristallyne poeiers te lewer. Die finale produkte is onstabiel in die teenwoordigheid van suurstof en/of vogtigheid.

<sup>24</sup> M.H. Quick, R.J. Angelici, *Inorg. Synth.*, 1979, **19**, 158

<sup>25</sup> W. Beck, K. Raab, in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, W.A. Herrmann, ed., Thieme Medical Publishers, Inc., New York, 1997, p.95



Skema 4.2.2

Ten einde die eenvoudige tiasolielkompleks 3 suiwer te verkry is 'n flitschromatografiese skeiding uitgevoer. Dunlaagchromatografie met hekasaan/diëtleter (1:1) as elueermiddel gee 'n  $R_f$ -waarde van 50. 'n Flitschromatografiese kolom met silika as stasionêre fase en hekasaan/diëtleter (1:1) as elueermiddel is daarna gebruik en pentakarbonieltiasolielmangaan 3 is as geel band op die kolom waargeneem. Met hekasaan/diëtleter (1:2) as elueermiddel is 'n groter  $R_f$ -waarde (59) op die dunlaagchromatografiese plaat verkry maar 'n swakker skeiding op die flitschromatografiese kolom.

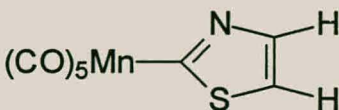
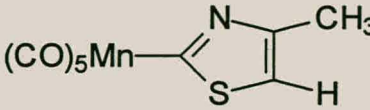
Die monometieltiasoolkompleks 4 is ook gesuiwer deur 'n flitschromatografiese kolom te gebruik. 'n Goeie skeiding word verkry met 'n hekasaan/diëtleter (1:2) elueermengsel. Kompleks 4 ( $R_f = 64$  met dunlaagchromatografie) is ook as 'n geel band waargeneem.

Beide komplekse los goed op in polêre oplosmiddels soos diëtleter en metileenchloried. Oplosbaarheid van die komplekse is nie so goed in nie-polêre oplosmiddels soos hekasaan nie. Komplekse 3 en 4 is beide onstabiel in oplossing en ontbind na 2 dae.

Die opbrengs wat die twee verskillende bereidingsmetodes gee is feitlik dieselfde. Vir kompleks 3 is die opbrengste van die twee bereidingsmetodes onderskeidelik 31 (metode 1) en 35 (metode 2) persent. Die tweede bereidingsmetode lewer in 'n geringe mate 'n beter opbrengs as die eerste, maar na aanleiding van die moeilike bereiding van  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  terwyl  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$  kommersieel beskikbaar is, word die eerste bereiding aanbeveel.

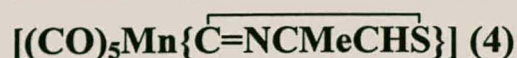
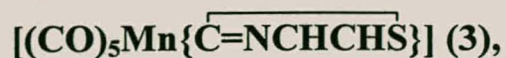


**Tabel 4.2.1** Opbrengste en formules van komplekse 3 en 4

Kompleks	Opbrengs (Metode 1)	Opbrengs (Metode 2)	Struktuur
<b>3</b>	31 %	35 %	 <chem>C1=CN=C(S1)C(C1=CC(C1)=O)Mn(C=O)C=O</chem>
<b>4</b>	43.5 %	-	 <chem>C1=CN(C=C1S)C(C1=CC(C1)=O)Mn(C=O)C=O</chem>



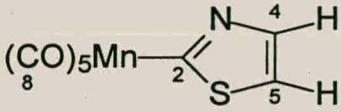
## 4.2.2 Spektroskopiese karakterisering van die pentakarbonielkomplekse



### 4.2.2.1 KMR-spektroskopie

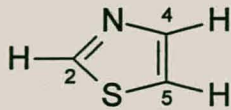
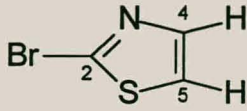
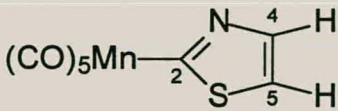
Die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data vir die pentakarbonielmangaankompleks **3** word in Tabel 4.2.2 getoon.

**Tabel 4.2.2**  $^1\text{H}$  en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data vir kompleks **3** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  relatief tot TMS

<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div>Kompleks 3</div> <div>  </div> </div>	
Proton/Koolstof KMR toekenning	Chemiese verskuiwing (intensiteit, multiplisiteit of geometrie)
<b><math>^1\text{H}</math> KMR:</b>	
$\text{H}^4$	8.02 (1H, s)
$\text{H}^5$	7.72 (1H, s)
<b><math>^{13}\text{C}</math> KMR:</b>	
$\text{C}^2$	287.7
$\text{C}^4$	135.3
$\text{C}^5$	126.8
$\text{C}^8$ (karboniele)	209.3 (cis) en 211.2 (trans)

In die protonspektrum van kompleks **3** verskil die chemiese verskuiwings van  $\text{H}^4$  en  $\text{H}^5$  van die waardes vir dieselfde protone in vrye tiasool en bromotiasool. Beide uitgangstowwe se protone resoneer by hoër veldsterkte as dié in kompleks **3**. Die groter mate van ontskerming kan toegeskryf word aan die effektiewe delokalisering van elektrondigtheid na die metaal via die Mn-C binding. Die posisie van die protone en die koolstofatome in die onderskeie KMR-spektra vir tiasool, bromotiasool en die eenvoudige kompleks **3** word in Tabel 4.2.3 saamgevat.

**Tabel 4.2.3** Vergelykende  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data van tiasool, bromotiasool en **3** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

Kompleks	$\delta$ Toekenning (multiplisiteit)				
	$\text{H}^4$	$\text{H}^5$	$\text{C}^2$	$\text{C}^4$	$\text{C}^5$
 <b>A</b>	7.98 (s)	7.46 (s)	153.7	144.2	119.5
 <b>B</b>	7.63 (s)	7.38 (s)	143.8	136.6	124.0
 <b>3</b>	8.02 (s)	7.72 (s)	287.7	135.3	126.8

Die afwesigheid van 'n sein in die  $^1\text{H}$ -spektrum vir kompleks **3** by ongeveer  $\delta$  8.9 en die verandering van die  $\text{C}^2$ -sein in die  $^{13}\text{C}$ -spektrum van  $\delta$  153.7 of  $\delta$  143.8 na  $\delta$  287.7 bevestig dat die proton ( $\text{H}^2$ ), oftewel bromied, van die tiasool verwyder is. Dit is wel opmerklik dat die  $^{13}\text{C}$  resonans vir  $\text{C}^4$  in kompleks **3** by 'n effens hoër veldsterkte voorkom as in die ander komplekse. Of dit beteken is het met betrekking tot skerming/ontskerming is onseker veral aangesien by 'n vergelyking van **A** en **B** se seine 'n verskuiwing na hoër veldsterkte opgemerk word, behalwe vir  $\text{C}^5$  wat 'n omgekeerde effek toon.

Die voorkoms van 'n  $^{13}\text{C}$ -resonansie by 'n uiters lae veldsterkte is karakteristiek vir karbeenkomplesse (tipies is waardes van  $\delta$  330 en 360 reeds gerapporteer).<sup>26,27,28,29</sup> 'n Chemiese verskuiwing van 287.7 kan daarop dui dat die elektroniese verspreiding reeds 'n ooreenkoms met die verspreiding in karbeenkomplesse toon. Vandaar is die inleiding van die

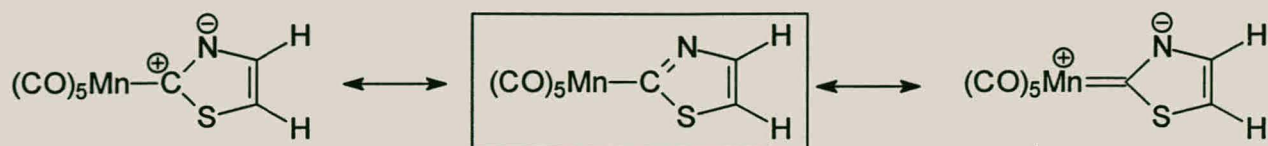
<sup>26</sup> H.Berke, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 1976, **15**, 624.

<sup>27</sup> F.R.Kriessl, P.Strückler, E.W.Meineke, *Chem. Ber.*, 1977, **110**, 3040.

<sup>28</sup> E.O.Fischer, G.Besl, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **157**, C33.

<sup>29</sup> S.Fontana, U.Schubert, E.O.Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **146**, 39.

laaste bydraende struktuur, wat 'n tipiese struktuur vir 'n karbeenkompleks verteenwoordig, van pas.



**Figuur 4.2.1** Resonanstrukture van die eenvoudige tiasielkompleks 3

Die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data van kompleks 4 word in Tabel 4.2.4. opgesom.

**Tabel 4.2.4**  $^1\text{H}$  en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data vir kompleks 4 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  relatief tot TMS

<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div>Kompleks 4</div> <div> </div> </div>	
Proton/Koolstof KMR toekenning	Chemiese verskuiwing (intensiteit, multiplisiteit of geometrie)
<b><math>^1\text{H}</math> KMR:</b>	
$\text{H}^5$	7.20 (1H, s)
$\text{H}^6$	2.53 (3H, s)
<b><math>^{13}\text{C}</math> KMR:</b>	
$\text{C}^2$	258.3
$\text{C}^4$	146.5
$\text{C}^5$	122.5
$\text{C}^6$	13.5
$\text{C}^8$ (karboniele)	209.4 (cis) en 211.4 (trans)

Net soos vir kompleks 3 verdwyn die sein van  $\text{H}^2$  ( $\delta$  8.75) van die uitgangstof (4-metieltiasool) in die protonspektrum nadat die reaksie uitgevoer is. Die posisie van die  $\text{C}^2$ -sein in die  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektrum dui ook op 'n verandering in die chemiese omgewing. Vir kompleks 4 is die  $\text{C}^2$ -sein in die  $^{13}\text{C}$  KMR-spektrum by 'n lae veld, maar tog by 'n effens hoër

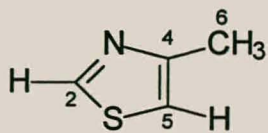
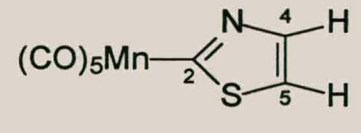
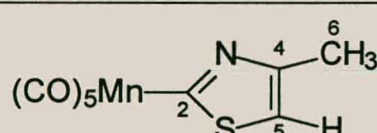


veldsterkte as in die geval van kompleks 3 ( $\delta$  258.3 teenoor 287.7 dpm). Hierdie verskynsel kan toegeskryf word aan die teenwoordigheid en betekenisvolle afstotende induktiewe effek van die metielgroep op die tiasolielligand.

Die sein van  $H^5$  is net soos vir kompleks 3 by laer veldsterkte as dieselfde proton in die uitgangstof, 4-metieltiasool in hierdie geval ( $\delta$  7.20 teenoor 6.96). Die groter mate van ontskerming kan weereens toegeskryf word aan die delokalisering van elektrondigtheid na die metaal via die Mn-C binding.

'n Vergelyking tussen die chemiese verskuiwings van 'n aantal protone en koolstofatome van kompleks 3, kompleks 4 asook 4-metieltiasool word in Tabel 4.2.5 getref.

**Tabel 4.2.5** Vergelykende  $^1H$ - en  $^{13}C$ -KMR-data van 4-metieltiasool, 3 en 4 in  $CD_2Cl_2$

Kompleks	$\delta$ Toekenning (multiplisiteit)					
	$H^5$	$H^6$	$C^2$	$C^4$	$C^5$	$C^6$
	6.96 (s)	2.47 (s)	154.5	152.9	113.7	17.0
 3	7.72 (s)	-	287.7	135.3	126.8	-
 4	7.20 (s)	2.53 (s)	258.3	146.5	122.5	13.5

Net soos vir kompleks 3 resoneer die protone van kompleks 4 by laer veldsterkte as die protone van die uitgangstof. Vir die koolstofatome word dieselfde patroon gesien as in Tabel 4.2.3. 'n Vergelyking tussen 4-metieltiasool en kompleks 4 toon dat  $C^2$  se sein by 'n heelwat laer veld vir kompleks 4 verskyn,  $C^4$  en  $C^6$  se seine lê by hoër veldsterkte en  $C^5$  se sein by 'n laer veld.

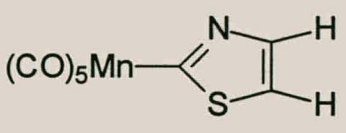
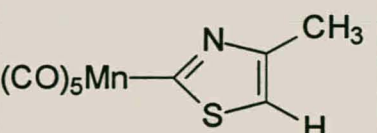


'n Vergelyking tussen die chemiese verskuiwings vir die ringkoolstowwe in komplekse 3 en 4 toon variasies (relatief klein) wat nie eenvoudig in terme van elektroniese verskille geïnterpreteer kan word nie.

#### 4.2.2.2 Massaspektroskopie

Die massaspektroskopiese data vir komplekse 3 en 4 word in Tabel 4.2.6 saamgevat.

Tabel 4.2.6 Massaspektroskopiese data van komplekse 3 en 4

Kompleks	m/z	I	Fragmentoos
 <p>3</p>	279	25.5	$[M]^+$
	251	7	$[(CO)_4Mn-C=NCHCHS]^+$
	223	12	$[(CO)_3Mn-C=NCHCHS]^+$
	195	22.5	$[(CO)_2Mn-C=NCHCHS]^+$
	167	22	$[(CO)Mn-C=NCHCHS]^+$
	139	100	$[Mn-C=NCHCHS]^+$
	113	42.5	$[Mn-C(S)=N]^+$
	81	43.5	$[Mn-CN]^+$
 <p>4</p>	55	66	$[Mn]^+$
	293	33	$[M]^+$
	265	8.5	$[(CO)_4Mn-C=NCMeCHS]^+$
	237	13.5	$[(CO)_3Mn-C=NCMeCHS]^+$
	209	15.5	$[(CO)_2Mn-C=NCMeCHS]^+$
	181	25	$[(CO)Mn-C=NCMeCHS]^+$
	153	100	$[Mn-C=NCMeCHS]^+$
	126	86.5	$[Mn-C(N)SCH]^+$
	99	16.5	$[C=NCMeCHS]^+$
	72	56	$[C(N)SCH]^+$
	55	80	$[Mn]^+$

Die molekulêre ione van beide kompleks 3 en 4 is waargeneem. Hierdie  $[M]^+$ -ione is 'n verdere bewys van die samestelling van die komplekse.

Die agtereenvolgende verlies van die vyf karbonielligande van beide komplekse vind plaas soos verwag word vir pentakarbonielkomplekse. Die basispiek van die spektrum is in beide gevalle dié van die kompleks sonder die vyf karboniele. Mangan word in altwee spektra duidelik by  $m/z$  54.9 waargeneem.

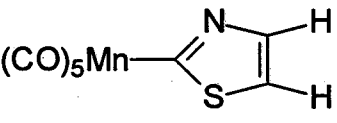
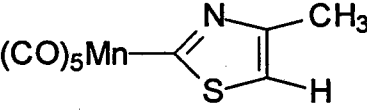
By laer  $m/z$ -waardes word vir altwee komplekse twee pieke waargeneem waar die tiasoolligand se bindings gebreek is, maar die koolstof en een of altwee van die heteroatome nog teenwoordig is as deel van die fragment. Vir die vorming van die 113-piek vir kompleks 3 vind die verlies van asetileen plaas, gevolg deur die verlies van die swawelatoom. Vir kompleks 4 word twee pieke by  $m/z$  126 en 72 waargeneem wat deur die verlies van die metielgroep en 'n koolstofatoom teweeggebring word.

#### 4.2.2.3 Infrarooi spektroskopie

Die  $\nu(\text{CO})$  infrarooi vibrasiefrekwensies van  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ ,  $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$ ,  $(\text{CO})_5\text{MnPh}$  en die komplekse 3 en 4 word in Tabel 4.2.7 getoon. Vir pentakarbonielverbindings van hierdie aard, waarvan die lokale simmetrie van die  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -eenheid  $C_{4v}$  is, word drie aktiewe infrarooibande verwag, nl. twee  $A_1$ - en een E-band.

Die spektra van komplekse 3 en 4 sowel as dié van die uitgangstof  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$  is in dichlorometaan opgeneem. Dichlorometaan gee nie noodwendig die beste resolusie nie maar dit is as oplosmiddel gekies om vergelykings te kan tref met die karbeenkomplesreëks in Hoofstuk 5.

**Tabel 4.2.7.** Infraroodata van 'n reeks pentakarbonielmangaankomplekse.

Kompleks	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$		
	$A_1^{(1)}$	E	$A_1^{(2)}$
$(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Br}$	2138	2052	2007
$(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{CH}_3^{30}$	2110	2013	1991
$(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{C}_6\text{H}_5^{27}$	2114	2019	1997
$(\text{CO})_5\text{Mn}-$  3	2094	2013	1951
$(\text{CO})_5\text{Mn}-$  4	2093	2013	1951

Die karbonielrekvivrasies van komplekse 3 en 4 kom by laer frekwensies voor as die bekende vibrasies van  $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{C}_6\text{H}_5$  en  $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Me}^{30}$ . Die verskille is klein behalwe vir die  $A_1^{(2)}$  rekvibrasie. Die metielligand se  $\sigma_{\text{donor}}/\pi_{\text{akseptor}}$ -verhouding is groter omdat die Mn-C  $\pi$ -aksepsie vir die metielgroep baie klein is. Die  $\sigma_{\text{donor}}/\pi_{\text{akseptor}}$ -verhouding van die tiasolielligande in komplekse 3 en 4 is in 'n geringe mate kleiner as die waarde vir die metielligand van  $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{CH}_3$ . Die p-orbitaal van die koolstofatoom gebind aan die mangaan beteken dat die  $\pi$ -aksepsie groter is vir die tiasolielligande as vir metiel of feniel. Te oordeel aan die posisies van die infrarooibande speel  $\pi$ -aksepsie vir die tiasolielligande in 3 en 4 skynbaar nie 'n groot rol nie. In terme van die  $\sigma_{\text{donor}}/\pi_{\text{akseptor}}$ -verhouding kan ons sê dat die bindingsorde die hoogste is vir die tiasolielverbinding.

<sup>30</sup> K.Noack, U.Schaerer, F. Calderazzo, *J. Organomet. Chem.*, **8**, 1967, 517.

Vir  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$  word ook twee  $A_1$  bande en een E band verkry. Die twee  $A_1$ -bande word by 2138 en 2007  $\text{cm}^{-1}$  waargeneem en die E-band by 2052  $\text{cm}^{-1}$ . Dit is onderskeidelik 44  $\text{cm}^{-1}$ , 39  $\text{cm}^{-1}$  en 56  $\text{cm}^{-1}$  hoër as dieselfde absorpsiebande van komplekse 3 en 4. Die drie vibrasiebande is ook hoër as dié van  $(\text{CO})_5\text{Mn-C}_6\text{H}_5$  en  $(\text{CO})_5\text{Mn-Me}$ . Die oop d-orbitale van die broomiedioon kan moontlik die  $\pi$ -aksepsie van die broomligand in die kompleks  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$  vergroot, wat daartoe sal bydra dat die  $\sigma_{\text{donor}}/\pi_{\text{akseptor}}$ -verhouding kleiner word.

Die  $\nu(\text{CO})$  vibrasiefrekwensies en CO-bindingsordes is die hoogste vir die komplekse met die bromiedioon as ligand en die laagste in die tiasolielkomplekse. By implikasie beland meer negatiewe lading by die tiasolielkomplekse vanaf die ligande vir herverspreiding oor die karboniele op die metaal.



### 4.3 Gevolgtrekkings

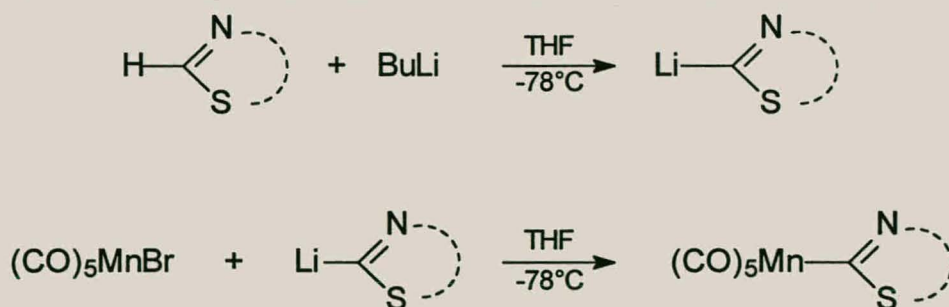
In hierdie studie is daarin geslaag om pentakarbonielmangaankomplekse met pseudo-aromatiese ligande op twee maniere te berei en te karakteriseer.

Die reaksie tussen die anioon  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  en 'n halogeenverbinding om tiasolielmangaankomplekse te berei volgens die metode van Closson<sup>4</sup>, wat die reaksie vir alkielmangaankomplekse gebruik het, was suksesvol (Reaksie 4.3.1). Dit is bekend dat  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  'n swak nukleofiel is wat nie vir aromatiese ligande werk nie,<sup>12</sup> maar die resultate toon dat die anioon wel sterk genoeg is vir pseudo-aromatiese ligande soos tiasool en 4-metieltiasool. Die opbrengs vir die reaksie is 35 %.



Reaksie 4.3.1

Die tweede bereidingsmetode wat gevolg is, die reaksie van 'n organometaalkompleks met  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$  (Reaksie 4.3.2), is soortgelyk aan dié van Hunter<sup>14</sup> en Raubenheimer<sup>1</sup>. Vir tiasool is 'n opbrengs van 31 % verkry, terwyl die opbrengs vir 4-metieltiasool 43.5 % is. Hierdie opbrengste is heelwat hoër as wat Hunter vir die bereiding van arielmangaankomplekse verkry het.



Reaksie 4.3.2

Die opbrengs wat die twee verskillende reaksiemetodes gee is feitlik dieselfde. Beide metodes het nadele en die keuse van reaksiemetode moet hiervolgens uitgevoer word. Die maak van  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  is gevaarlik en moeilik, terwyl 'n groot voordeel van die tweede reaksie die kommersiële beskikbaarheid van  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$  is.

Die komplekse wat in hierdie hoofstuk bespreek is kan aangewend word as uitgangstowwe om karbeenkomplesse te berei. Hierdie karbeenkomplesse word in die volgende hoofstuk bespreek.

## 4.4 Eksperimenteel

### 4.4.1 Algemeen

Alle reaksies is uitgevoer met 'n standaard vakuumlyn en Schlenkbuistegnieke onder 'n positiewe stikstofdruk.

Alle oplosmiddels is gedroog en gedistilleer voor gebruik. Tetrahydrofuraan, diëtleter en hekseen is oor natrium gedroog en gedistilleer onder konstante stikstofdruk. Bensofenoon is as indikator vir tetrahydrofuraan en diëtleter gebruik terwyl digliem vir hekseen gebruik is om enige teenwoordigheid van water te toon.

Chromatografiese skeidings is gedoen met kieselgel 60 (230 - 400 partikelgrootte) as die stationêre fase. Reaksies is gevolg m.b.v. dunlaagchromatografie.

Alle  $^1\text{H}$ -  $^{13}\text{C}$  KMR spektra is opgeneem in dichlorometaan met 'n Varian VXR 300 apparaat by 25 °C. Massaspektra is opgeneem met 'n AMD604 apparaat. 'n Perkin Elmer 1600 Series FTIR is gebruik om infrarooispektra van vloeistofmonsters op te neem.

Al die dimangaandekakarboniel, 4-metieltiasool, tiasoolbromied, n-butiellitium (2.6M in hekseen) en metiellitium (1.5M in diëtleter) asook gedeutereerde metileenchloried is by Aldrich aangekoop. Natrium en tiasool is afkomstig van Merck.

### 4.4.2 Bereidings

#### 4.4.2.1 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{\text{CNCHCHS}}\}]$ (3) – Metode 1

Tiasool (0.356 g, 2.2 g.cm<sup>-3</sup>, 5 mmol) is opgelos in THF (50 cm<sup>3</sup>) en magneties geroer by -78 °C. n-Butiellitium (3.75 cm<sup>3</sup>, 2.6 M in hekseen, 6 mmol) is by die kleurlose oplossing gevoeg. Die kleur van die reaksiemengsel het geleidelik na geel verander terwyl die

reaksiemengsel vir een uur by  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  geroer is. Hierdie oplossing is stadig by 'n oplossing van  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$  (2.386 g, 5.042 mmol) in THF ( $50\text{ cm}^3$ ), ook by  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , gevoeg. Na die byvoeging is die reaksiemengsel vir twee ure by  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  geroer waartydens die kleur van die oplossing verander het na geel-oranje. Hierna is die oplossing gelos om kamertemperatuur te bereik. Die kleur van die oplossing het verander na 'n donker kleur met 'n geel skynsel. Die THF is onder vakuum afgedamp, die produk is in diëtleter opgelos en oor  $\text{MgSO}_4$  gefiltreer waarna die filtraat drooggedamp is. Die filtraat is in 'n klein hoeveelheid diëtleter opgelos en na 'n kolom oorgedra waarop dit met hekseen/diëtleter (1:1) as elueermiddel gechromatografeer is. Kompleks 3 is as 'n geel band op die kolom waargeneem, opgevang en drooggedamp om 'n geel poeier te verkry.

Opbrengs (3): 0.438 g (31%)

Smeltpunt (3):  $57.0 - 60.2\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 4.4.2.2 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\text{=CNCHCHS}\}]$ (3) – Metode 2

Fyn stukkies natrium (0.55 g, 2.39 mol) is stadig en in klein porsies by kwik (50 g, 0.249 mol) gevoeg en vir 30 minute magneties geroer. THF ( $50\text{ cm}^3$ ) is by hierdie Na-Hg amalgaam gevoeg waarna  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  (3.565 g, 9.141 mmol) bygevoeg is. Die reaksiemengsel is vir twee ure by kamertemperatuur geroer. Nadat die vaste stof gepresipiteer het is die groen oplossing met behulp van 'n kanula verwyder en gefiltreer deur 'n sinterglas (porie 3). Hierdie oplossing is afgekoel na  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 2-Bromotiasool ( $2.7\text{ cm}^3$ ,  $2.820\text{ g.cm}^{-3}$ , 18.8 mmol) is by die oplossing gevoeg en die reaksiemengsel is vir drie ure by  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  geroer, gevolg deur nog 'n uur van roering by kamertemperatuur. Die mengsel is daarna deur  $\text{MgSO}_4$  gefiltreer om 'n donkerkleurige filtraat met 'n geel skynsel te verkry. Hierdie filtraat is drooggedamp, weer opgelos in 'n klein hoeveelheid diëtleter en na 'n kolom oorgedra. Die residu is op die kolom (15 cm) gechromatografeer met hekseen/diëtleter (1:1) as elueermiddel. Kompleks 3 is as 'n geel band op die kolom sigbaar. Die geel band is opgevang en die oplossing drooggedamp. Kompleks 3 is as 'n geel poeier verky.

Opbrengs (3): 2.846 g (35 %)



#### 4.4.2.3 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{\text{CNCMeCHS}}\}]$ (4) – Metode 1

Die monometieltiasoolkompleks **4** is soos kompleks **3** met metode 1 berei. 4-Metieltiasool (0.363 g, 2.090 g.cm<sup>-3</sup>, 4 mmol), n-butiellitium (3.13 cm<sup>3</sup>, 2.6 M in hekseen, 5 mmol) en (CO)<sub>5</sub>MnBr (2.10 g, 4.002 mmol) is vir die reaksie gebruik. Die produk is op 'n kolom (15 cm) gechromatografeer met hekseen/diëtleter (1:2) as elueermiddel. Kompleks **4** is as 'n geel band op die kolom sigbaar. Die geel band is opgevang en die elueermiddel afgedamp om kompleks **2** as 'n geel poeier te verky.

Opbrengs (**4**): 0.510 g (43.5 %)

Smeltpunt (**4**): 111.9 – 114.6 °C

# HOOFTUK 5

---

## Karbeenkomplekse van mangaan(0)

---

### 5.1 Inleiding

In die laaste hoofstuk is gepoog om pentakarbonieltiasolinilideenmangaankomplekse, waarvan die bereiding van die voorloperreagense reeds in die vorige hoofstuk bespreek is, te berei. In hierdie inleiding word kortliks gekyk na bekende karbeenkomplekse wat heterosikliese ligande bevat en ook na mangaankarbeenkomplekse wat oor die afgelope paar jaar berei is.

#### 5.1.1 Algemene inleiding

Fischer en Maasböl het in 1964 die eerste metaalkarbeenkompleks berei, soos reeds genoem.<sup>1</sup> Sedert die sewentigerjare is heelwat navorsing op die gebied van meervoudige metaalkoolstof bindings vir vele oorgangsmetale gedoen. 'n Groot verskeidenheid komplekse is geïsoleer en talle nuwe metodes vir die bereiding van karbeenkomplekse het die lig gesien.<sup>2,3,4,5</sup>

Die mees algemene klas van organometaalkomplekse bevat een of meer karbonielligand. 'n Groot verskeidenheid tipes ligande bo en behalwe karboniele, onder andere heterosikliese ligande, is al gebruik in die sintese van karbeenkomplekse.

---

<sup>1</sup> E.O.Fischer, A.Maasböl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1964, **3**, 580.

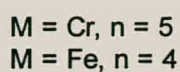
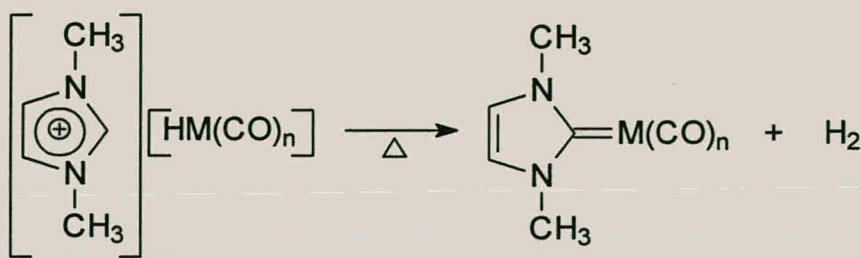
<sup>2</sup> F.A.Cotton, C.M.Lukehart, *Prog. Inorg. Chem.*, 1972, **16**, 487.

<sup>3</sup> F.J.Brown, *Prog. Inorg. Chem.*, 1980, **27**, 1.

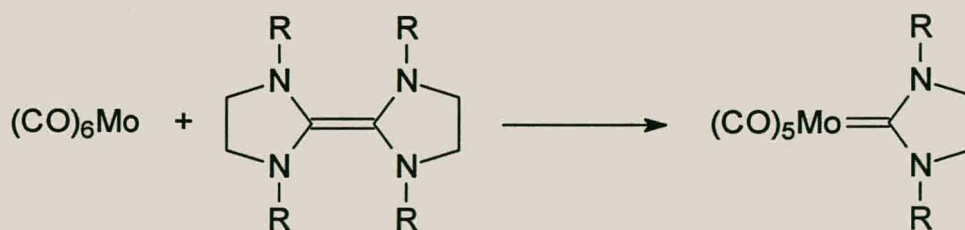
<sup>4</sup> H. Fischer, in *The Chemistry of the Metal Carbon Bond*, (S.Patai, Ed.), Wiley Interscience, New York, 1982, **1**, 181.

### 5.1.2 Karbeenkomplekse met heterosikliese ligande

Reeds so vroeg as 1969 het Öfele<sup>6</sup> en medewerkers daarin geslaag om karbeenkomplekse met heterosikliese ligande te berei (Reaksie 5.1.1). Öfele het komplekse met nukleofiliese sikliese ligande vanuit soute berei. Die werk van Lappert,<sup>7,8</sup> wat elektronryke alkene (Reaksie 5.1.2) as uitgangstowwe gebruik het, is ook hier ter sake. Vir die doel van ons bespreking sal ons sulke heterosikliese karbeenkomplekse Öfele-Lappert komplekse noem.



**Reaksie 5.1.1**



**Reaksie 5.1.2**

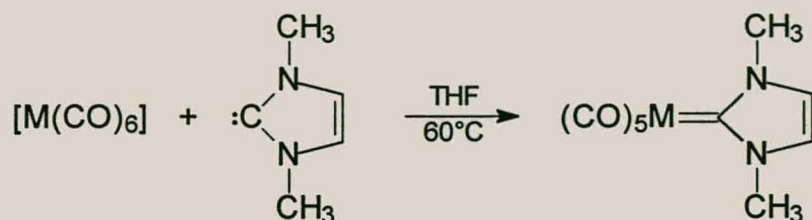
<sup>5</sup> H.Fischer, K.H.Dötz, K.Weiss, P.Hofmann, U.Schubert en F.R.Kreissl, in *Transition Metal Carbene Complexes*, (P.J.Biehl, Ed.), Verlag Chemie, Weinheim, 1983, 1-68.

<sup>6</sup> K.Öfele, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1969, **11**, 916-917.

<sup>7</sup> M.F.Lappert, P.L.Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, 1272 – 1282.

<sup>8</sup> M.F.Lappert, P.L.Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, 1283 – 1291.

Kort nadat Arduengo III<sup>9,10</sup> vrye karbene gesintetiseer het, het Öfele en medewerkers<sup>11</sup> daarin geslaag om metaalkarbeenkomplekse met 'n sikliese di-amino ligand, 'n imidasoolderivaat, te berei deur substitusie van 'n karbonielgroep in 'n metaalheksakarboniel (Reaksie 5.1.3). Die produk van hierdie reaksie is dieselfde as Öfele se vroeëre werk wat hierbo in Reaksie 5.1.1 getoon word. Öfele en medewerkers se werk was op groep 6 toegespits.



M = Cr, Mo, W

### Reaksie 5.1.3

Heterosikliese karbonielkarbeenkomplekse van veral die groep 6 metale vanaf isosianiedes met funksionele groepe is ook al deeglik bestudeer. Vele publikasies hieroor het verskyn, veral deur Fehlhammer en medewerkers.<sup>12,13,14</sup> In hierdie publikasies het Fehlhammer die sintese van 'n reeks komplekse met sikliese ligande via 'n vier komponent kondensasie-tipe reaksie gerapporteer.

Die reaksie van 'n siaankompleks ( $[M(CN)(CO)_5]^-$ , M = Cr, W, Mo), 'n isosianied, 'n aldehyd en 'n amiensout vind in metanol plaas om 'n 4-amino-imidasolin-2-ilideenkompleks as produk te gee (Reaksie 5.1.4). Die siaankompleks, die isosianied en die aldehyd is saam gemeng waarna die amiensout stadig bygevoeg is. Soortgelyke multikomponentreaksies is bekend in organiese chemie. In hierdie tipe reaksies word aanvaar dat die een stap in die reaksie 'n voorvereiste is vir die volgende stap.

<sup>9</sup> A.J.Arduengo III, R.L.Harlow, M.Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361.

<sup>10</sup> A.J.Arduengo III, R.Dias, R.L.Harlow, M.Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5530.

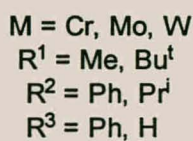
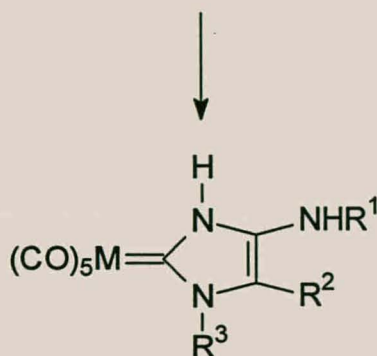
<sup>11</sup> K.Öfele *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **459**, 177.

<sup>12</sup> W.P. Fehlhammer, D.Rieger, S.D.Lotz, U.Kernbach en J.Fuchs, *Chem. Ber.*, 1993, **126**, 2243.

<sup>13</sup> D.Rieger, S.D.Lotz, U. Kernbach, S.Shröder, C.André en W.P. Fehlhammer, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, **222**, 275.

<sup>14</sup> D. Rieger *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **491**, 135-152.





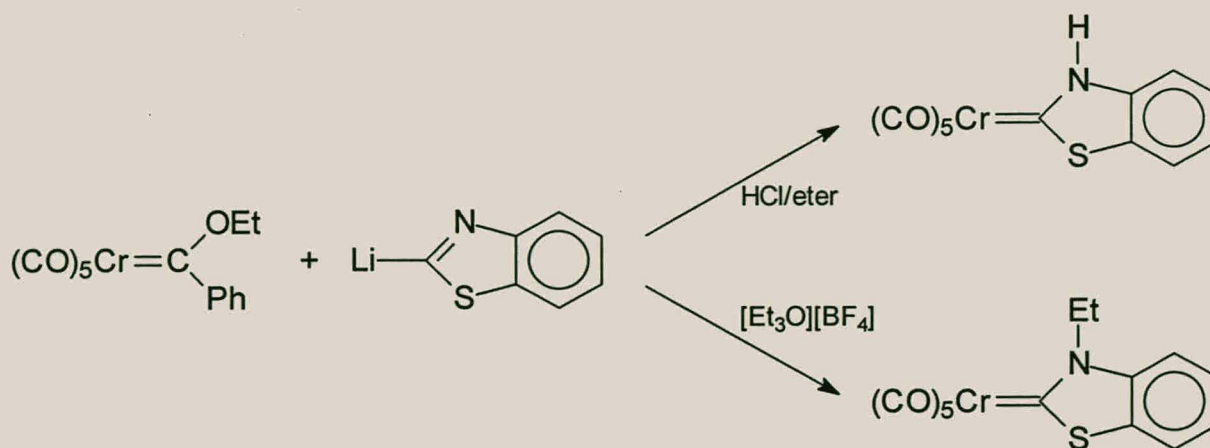
#### Reaksie 5.1.4

Uit die literatuur wat bestudeer is, is dit duidelik dat imidasole voorkeur geniet bo tiasole en oksasole. Op grond hiervan het Raubenheimer<sup>15</sup> en later Marais<sup>16</sup> 'n studie van karbonielkarbeenkomplekse van groep 6 metale met tiasoolverbindinge as ligande aangepak. Hierdie outeurs het vroeër die eerste Öfele-Lappert-tipe karbeenkompleks vanuit 'n tiasool as voorloperreagens berei. Daar is in geslaag (soos in die inleiding genoem) om die karbeenkompleks 2-bensotiasolielpentakarbonielchrom op twee maniere te berei waar tiasool as uitgangsreagens gebruik is. Die eerste bereiding behels die reaksie tussen bensotiasoliellitium en die Fischer-tipe karbeenkompleks  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}\}]$  (Skema 5.1.5), en in die tweede geval is bensotiasoliellitium en  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$  met mekaar gereageer (Reaksie 5.1.6).

In Reaksie 5.1.5 vind ligandsubstitusie van die alkoksiekarbeenligand plaas. Die alkoksiekarbeenligand is deur die tiasolielligand vervang, gevolg deur alkilering of protonering om stabiele Öfele-Lappert-tipe karbeenkomplekse te verkry.

<sup>15</sup> H.G.Raubenheimer, G.J.Kruger, A.van A.Lombard, L.Linford en J.C.Viljoen, *Organometallics*, 1985, 4, 275.

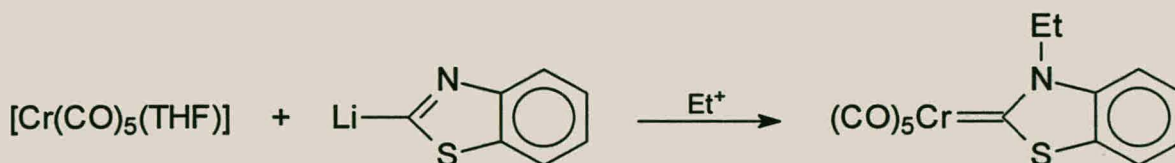
<sup>16</sup> E.K.Marais, *M.Sc verhandeling*, RAU, 1999.

**Reaksie 5.1.5**

Die feit dat die tiasolielgroep koördineer terwyl feniel of metiel dit nie doen nie, kan teruggevoer word tot die Wanzlick-Kleiner-ewewig.<sup>17</sup> Dit kan daarop dui dat 'n anioniese karbeen voor alkilering aan die metaal bind. Volgens hierdie ewewig kan die anioniese tiasolielligand in twee vorme in die ewewigsmengsel bestaan (Figuur 5.1.1). Beide vorme van die tiasolielligand kan die alkoksiekarbeenligand substitueer.

**Figuur 5.1.1** Die anioniese tiasolielligand in die ekwilibriummengsel

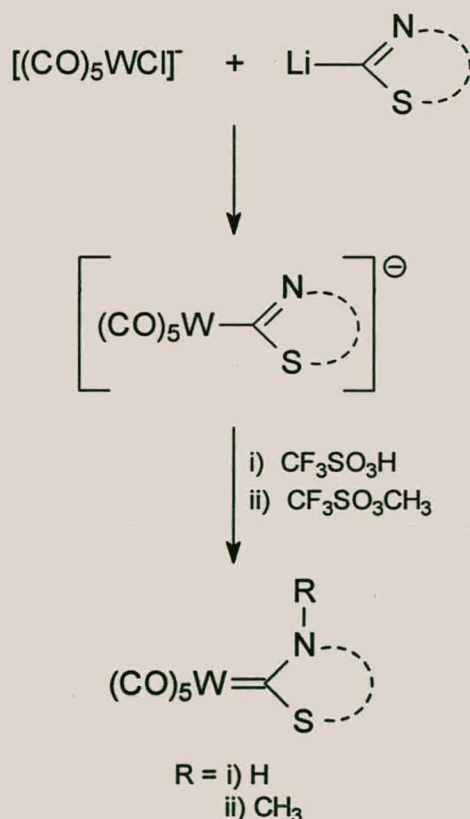
In Reaksie 5.1.6 vind ook substitusie plaas. Die gekoördineerde THF molekule is vervang met die tiasolielligand om 'n karbeenkompleks as produk te vorm.

**Reaksie 5.1.6**

<sup>17</sup> H.W.Wanzlick, H.J.Kleiner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1964, 3, 65.

Die mangaankarbeenkomplekse wat in hierdie hoofstuk bespreek word, is vergelykbaar met die chroomkarbeenkomplekse wat as produkte in Reaksie 5.1.5 gekry is. Soos genoem, het Marais die reeks karbeenkomplekse van groep 6 uitgebrei. Hy het verskillende tiasolielligande en ook wolfram en molibdeen as sentrale metale gebruik, maar sy werk meer op Fischer-tipe komplekse toegespits. Die tiasoliel reageer dan nukleofilies met 'n gekoördineerde CO-groep.

Gedurende 1978 het Casey al die bereiding van alkiel- en arielpentakarboniel wolframkomplekse vanaf pentakarbonielwolframchloried voorgestel. Hierdie elektrofiliese pentakarbonielwolframkompleks word by 'n alkiellitium gevoeg, die chloried word deur die alkielgroep verplaas om 'n C-donor ligand aan 'n anioniese pentakarboniel te vorm. In 1995 is daarin geslaag om die pentakarbonielwolframkarbeenkompleks met 'n 4-metieltiasolinilideenligand deur middel van halogeensubstitusie te berei (Skema 5.1.2).<sup>18</sup>



**Skema 5.1.2**

<sup>18</sup> H.G.Raubenheimer, M.Desmet, *J. Chem. Research (S)*, 1995, 30.



Net soos vir die groep 6 oorgangsmetale is ysterkarbeenkomplesse met heterosikliese ligande al berei. Huttner en Gurtzke<sup>19</sup> het die kristalstruktuur van so ysterkarbeenkomplesse,  $(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{CN}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHNMe}]$ , in 1972 bepaal. In 1975 het Stone en medewerkers<sup>20</sup> daarin geslaag om soortgelyke komplesse met tiasolinilideenligande te berei deur die reaksie van Collman se reagens,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , met 2-chloro-N,4-dimetiel-1,3-tiasolium of 2-chloro-N-metielbenso-1,3-tiasolium. In hierdie reaksies is die halied aan die ligand gebind en nie aan die metaalkarboniel nie. Die reaksies kan dus beskou word as die omgekeerde van die reaksies wat Desmet<sup>18</sup> uitgevoer het.

Raubenheimer en medewerkers<sup>21</sup> het in 1992 'n studie onderneem om heterosikliese karbeenkomplesse ook van yster te berei. Die reaksie tussen  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}]$  en  $\text{LiR}$  ( $\text{R} = 4\text{-metieltiasoliel}$  of  $\text{bensotiasoliel}$ ) gevolg deur protonering met  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  lewer 'n kationiese karbeenkomples.

Die vraag het ontstaan of dieselfde metode as wat deur Desmet en Raubenheimer<sup>15,18</sup> aangewend is, gebruik kan word om mangaankarbeenkomplesse van groep 7 te berei. Anders as die karbeenkomplesse van groep 6 en die ysterkarbeenkomplesse wat deur Huttner en Gurtzke<sup>19</sup> berei is, maar soortgelyk aan die ysterkarbeenkomplesse, is die produkte wat in hierdie hoofstuk beskryf word kationiese metaalkarbeenkarboniel spesies.

### 5.1.3 Karbonielmangaankarbeenkomplesse

Die eerste mangaankarbeenkomplesse is reeds in 1967 deur Fischer en Maasböl<sup>22</sup> berei. Die eerste twee komplesse (Figuur 5.1.2) is via litiumsoute, soos in Reaksie 5.1.7, berei.

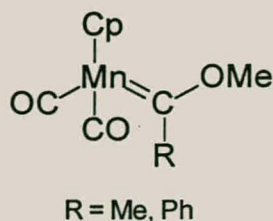
<sup>19</sup> G.Huttner, W.Gurtzke, *Chem. Ber.*, 1972, **105**, 2714.

<sup>20</sup> F.A.G.Stone, M.Green, M.Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, 939.

<sup>21</sup> H.G.Raubenheimer, F.Scott, S.Cronje, P.H.van Rooyen, K.Psotta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 1009.

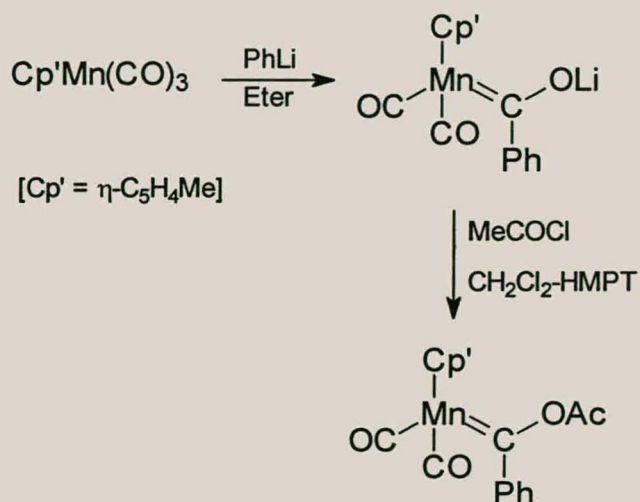
<sup>22</sup> E.O.Fischer, A.Maasböl, *Chem. Ber.*, 1967, **100**, 2445.





**Figuur 5.1.2** Die eerste mangaankarbeenkomplekse

Heelwat navorsing op karbeenkomplekse van mangaan is sedertdien gedoen. Die meeste werk op hierdie gebied is gedoen vir mangaankomplekse wat 'n gekoördineerde siklopentadiënielgroep bevat waar mangaan in 'n oktahedriese koördinasie-omgewing voorkom.<sup>23</sup> Die bereidingsmetode wat deur Fischer gebruik is bly egter steeds die mees algemene metode vir die bereiding van karbeenkomplekse. 'n Voorbeeld word in Reaksie 5.1.7<sup>24</sup> getoon.



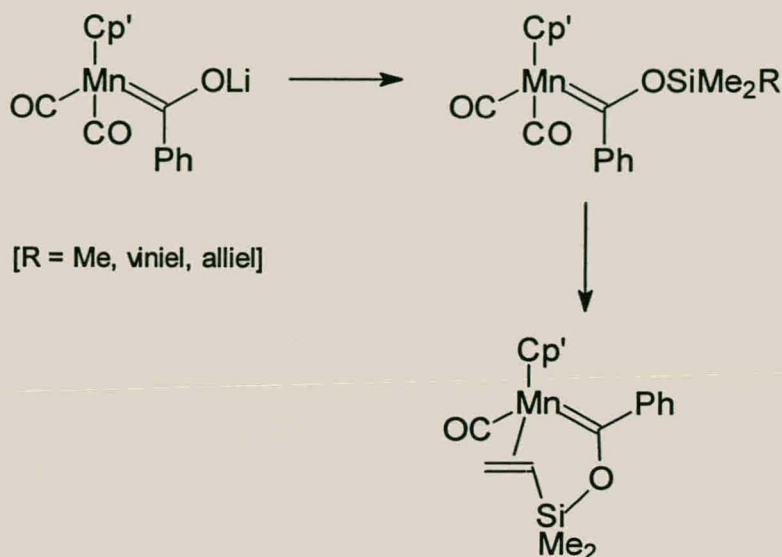
**Reaksie 5.1.7**

Komplekse van die tipe  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{Ph})\text{OSiMe}_2\text{R}\}$  (R = Me, alliel of viniel) word verkry deur die intermediêre litiumsout, soos in Reaksie 5.1.7, met 'n silikonverbinding te laat

<sup>23</sup> Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol 4, Elsevier Science Ltd., Oxford, 1995, 6, 58 – 64.

<sup>24</sup> R.Aumann, J.Schröder, *J.Organomet. Chem.*, 1989, 378, 57.

reageer in plaas van om die sout te asileer of alkileer<sup>25</sup>. Fotolise van so 'n kompleks (R = viniel) gee gecheleerde karbeen-alkeenkomplekse (Reaksie 5.1.8). Hierdie tipe strukture is onder bespreking as moontlike intermediêre molekules in die katalise van alkeen metatesereaksies.<sup>26</sup>



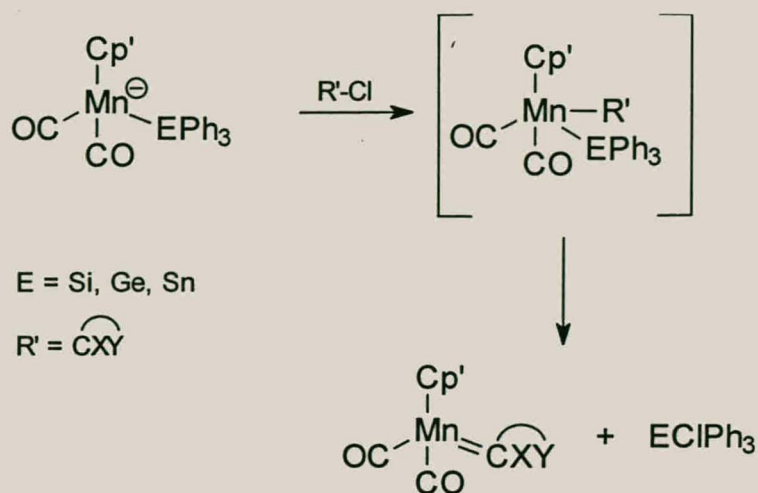
**Reaksie 5.1.8**

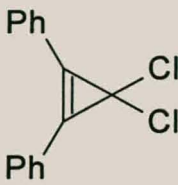
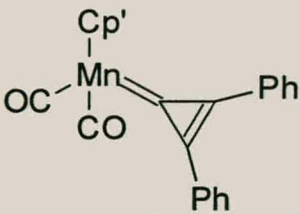
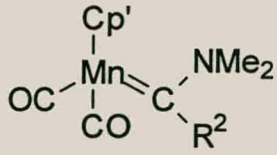
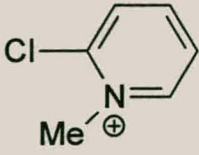
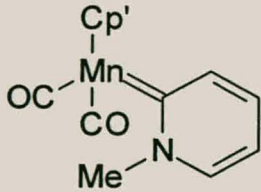
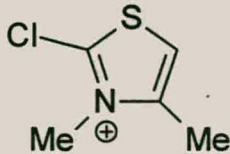
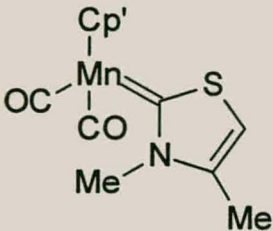
Die reaksie van  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$  met  $\text{EPh}_3\text{H}$  (E = Si, Ge, Sn) in die teenwoordigheid van NaH gee die anioon  $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{EPh}_3)]^-$  (E = Si, Ge, Sn) as produk.<sup>27</sup> Die reaksie tussen hierdie anioon en  $\text{R}'\text{-Cl}$ , wat 'n geminale dihalied of 'n verbinding is wat 'n halied en 'n anioon soos  $\text{BF}_4^-$  bevat, gee karbeenkomplesse as produkte (Reaksie 5.1.9).<sup>27</sup> Die  $\text{EPh}_3$ -groep word deur die chloried verwyder en in die metaalkompleks deur die  $\text{R}'$ -groep vervang. Heelparty van die produkte bevat heterosikliese ligande  $\overline{\text{CXY}}$  (sien Tabel 5.1.1). 'n Verskeidenheid van die uitgangstowwe ( $\text{R}'\text{-Cl}$ ) en produkte van die algemene reaksie vir sikliese ligande (Reaksie 5.1.9) verskyn in Tabel 5.1.1. Die opbrengste van hierdie reaksies is relatief laag (24 - 43 %).

<sup>25</sup> M.J.McGeary, J.L.Templeton, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **323**, 199.

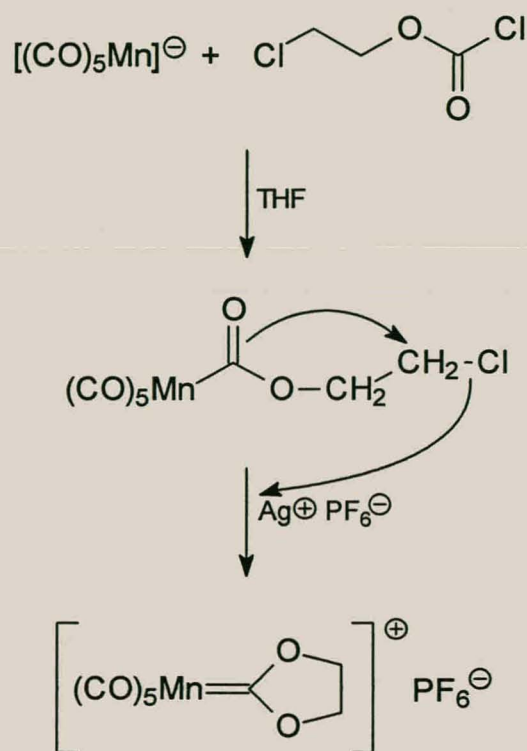
<sup>26</sup> R.H.Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.*, 1978, **24**, 1.

<sup>27</sup> U.Kirchgassner, H.Piana, U.Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 2228.

**Reaksie 5.1.9****Tabel 5.1.1** Uitgangstowwe en produkte van Reaksie 5.1.9<sup>27</sup>

R'-Cl	Produk
	
$\text{Me}_2\text{N}^{\oplus}=\text{C}(\text{Cl})\text{R}^2 \quad \text{Cl}^{\ominus}$ $\text{R}^2 = \text{H, Ph, SMe}$	 $\text{R}^2 = \text{H, Ph, SMe}$
 $\text{BF}_4^{\ominus}$	
 $\text{BF}_4^{\ominus}$	

Stone en medewerkers<sup>28</sup> het in 1972 daarin geslaag om pentakarboniel-mangaankarbeenkomplekse met heterosikliese ligande te berei. Die reaksie van  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Cl}$  met  $[(\text{CO})_5\text{Mn}]^-$  in THF lewer die pentakarbonielasielkompleks  $(\text{CO})_5\text{Mn}(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})$ . Verdere reaksie met  $\text{AgPF}_6$  lei tot chloriedekstraksie en intramolekulêre nukleofiliese aanval deur die asielsuurstofatoom op die koolstofatoom wat die chloried verloor het om 'n kationiese sikliese karbeenkompleks te lewer (Reaksie 5.1.9).



### Reaksie 5.1.9

Stone het die navorsing op mangaankomplekse met 2,5-dioksisiklopentadiëniel ligande gedurende die daaropvolgende jare verder uitgebrei.<sup>29</sup> Die navorsingsgroep van Stone het nog ander karbeenkomplekse van mangaan berei waarvan vele egter tetrakarbonielkomplekse is.<sup>30</sup>

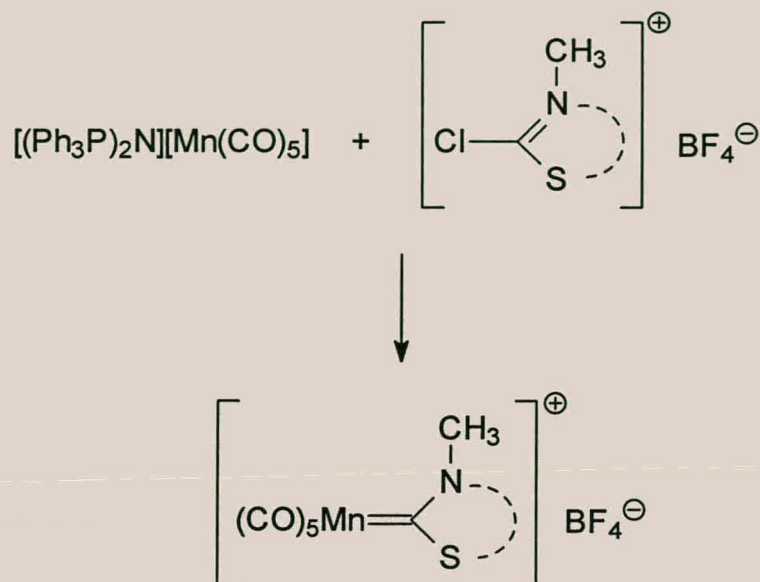
'n Paar van die tiasolielchloried katione in Tabel 5.1.1 is deur Stone gebruik om ook pentakarbonielmangaankarbeenkomplekse te maak.<sup>31</sup> Kationiese sikliese mangaankomplekse

<sup>28</sup> F.G.A.Stone, M.Green, J.R.Moss, I.W.Nowell, *J.Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1972, 1339.

<sup>29</sup> F.G.A.Stone, D.H.Bowen, M.Green, D.M.Grove, J.R.Moss, *J.Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1974, 1189.



is met redelik hoë opbrengste vanuit die reaksie van  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  en die chloriedsoute van Tabel 5.1.1 berei (Reaksie 5.1.10). 'n Opbrengs van 71 % is vir die isolering van die kompleks  $[(\text{CO})_5\text{Mn}=\text{CN}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CHS}]^+[\text{BF}_4]^-$  verkry.



Reaksie 5.1.10

#### 5.1.4 Doelstellings

In die voorafgaande bespreking is gesien dat 'n groot hoeveelheid mangaankarbeenkomplekse volgens verskeie reaskiemetodes reeds berei is. In die laaste afdeling van hierdie verhandeling is gepoog om nuwe pentakarbonielmangaankarbeenkomplekse te isoleer en te karakteriseer.

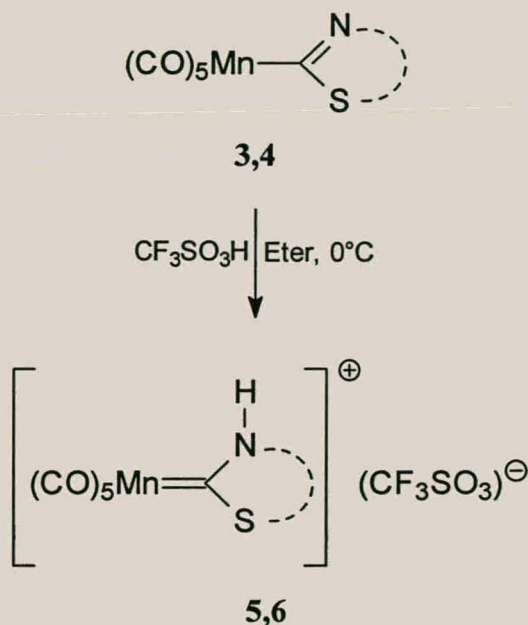
'n Vraag wat ontstaan is of die heterosikliese mangaankarbeenkomplekse wat deur Stone<sup>31</sup> gerapporteer is, op 'n ander manier berei kan word. Ten einde hierdie vraag te beantwoord is gepoog om 'n paar pentakarbonielmangaankarbeenkomplekse te berei en die eienskappe met mekaar te vergelyk. Die beplande reaksieroete wat voorsien is, het die tiasolielkomplekse wat in die vorige hoofstuk beskryf is gebruik en daar is beplan om hulle te alkileer en te protoneer. Hierdie beplande reaskiemetode stem ooreen met die metode wat Desmet<sup>18</sup> gebruik het om tiasolinilideenkomplekse van groep VI metale te berei.

<sup>30</sup> F.G.A.Stone, C.H.Game, M.Green, J.R.Moss, *J.Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1974, 351.

## 5.2 Resultate en bespreking

### 5.2.1 Die bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN}(\text{H})\text{CHCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (5), $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN}(\text{H})\text{CMeCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (6)

Die heterosikliese tiasolinilideenmangaankarbeenkomplekse **5** en **6** is berei deur die protonering (met  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) van die pentakarbonielmangaankomplekse **3** en **4**, wat in die vorige hoofstuk bespreek is (Skema 5.2.1).

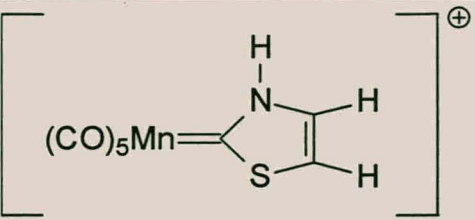
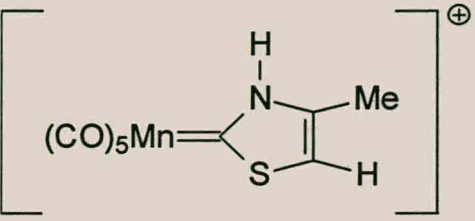


Skema 5.2.1

Die reaksies is aanvanklik by  $0^\circ\text{C}$  in diëtieleter uitgevoer en na een uur van roering is die reaksiemengsel toegelaat om kamertempertatuur te bereik. Die twee komplekse **5** en **6** is in redelike opbrengste geïsoleer (sien Tabel 5.2.1).

<sup>31</sup> F.G.A.Stone, P.J.Fraser, W.R.Roper, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1974, 761.

**Tabel 5.2.1** Opbrengste van komplekse **5** en **6**

Kompleks	Opbrengs	Struktuur
<b>5</b>	54 %	 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^{\ominus}$
<b>6</b>	48 %	 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^{\ominus}$

Nadat die onsuiverhede en ongereageerde uitgangstowwe met diëtleter uit die drooggedampte reaksiemengsel uitgewas is, is kleurlose kristalle van komplekse **5** en **6** vanuit dichlorometaan verkry deur met diëtleter te laag en die oplossings af te koel na  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Die nuwe produkte is onoplosbaar in diëtleter en nie-polêre oplosmiddels soos hekseen en pentaan. Beide komplekse is onder 'n inerte atmosfeer (argon of stikstof) gehanteer, maar is wel stabiel in lug vir paar uur en maak dus die bepaling van kristalstrukture moontlik. Die twee komplekse is ook redelik stabiel in oplossing, maar ontbind na 'n paar dae. Kompleks **5** ontbind by  $87\text{ }^{\circ}\text{C}$  teenoor die  $102\text{ }^{\circ}\text{C}$  van kompleks **6**.

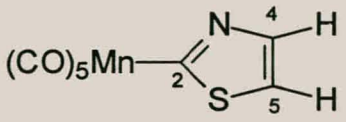
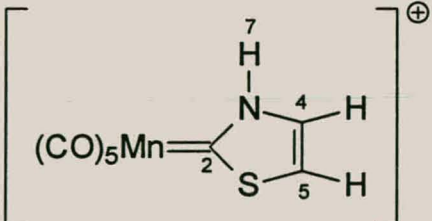




In die protone spektrum verskyn 'n doeblot vir  $H^5$  en 'n triplet vir  $H^4$  weens onderlinge allieliese koppeling.<sup>32</sup> Dit is bekend dat die karbeenkoolstof vir mangaankomplekse in die  $^{13}\text{C}$ -spektrum by lae veld verskyn.<sup>33,34,35,36</sup> In die meeste gevalle lê die chemiese verskuiwing vir die karbeenkoolstofatoom tussen  $\delta$  330 en 360. Die karbeenkomples  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CMe}_2$  is 'n uitsondering en die karbeenkoolstofsein verskyn by 'n baie swak veld,  $\delta$  372.8.<sup>37</sup> Die  $\text{C}^2$ -sein word ook in hierdie gebied verwag, maar na verskeie lang  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektroskopiese analises met verskillende pulshoeke en verskillende pulstye kon daar nie bo enige twyfel 'n sein aan hierdie koolstofatoom toegeken word nie. Die data wat verkry word van die kristalstruktuur van **5**, wat in afdeling 5.3.1 bespreek word, dui egter daarop dat die komples 'n egte karbeenkomples is.

In Tabel 5.2.3 is die chemiese verskuiwings van die protone en die koolstofatome van komplesse **3** en **5** gelys.

Tabel 5.2.3 Vergelykende  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data van **3** en **5** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Kompleks	Chemiese verskuiwing (multiplisiteit)					
	$H^4$	$H^5$	$H^7$	$\text{C}^2$	$\text{C}^4$	$\text{C}^5$
 <p style="text-align: center;"><b>3</b></p>	8.02 (s)	7.72 (s)	-	287.7	135.3	126.8
 <p style="text-align: center;"><b>5</b></p>	8.35 (t)	7.83 (d)	14.65 (s)	-	139.2	127.3

<sup>32</sup> D.L. Pavia *et al.*, in *Introduction to Spectroscopy*, Saunders College Publishing, U.S.A., 1996, p.203-205

<sup>33</sup> H.Berke, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 1976, **15**, 624.

<sup>34</sup> F.R.Kriessl, P.Strückler, E.W.Meineke, *Chem. Ber.*, 1977, **110**, 3040.

<sup>35</sup> E.O.Fischer, G.Besl, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **157**, C33.

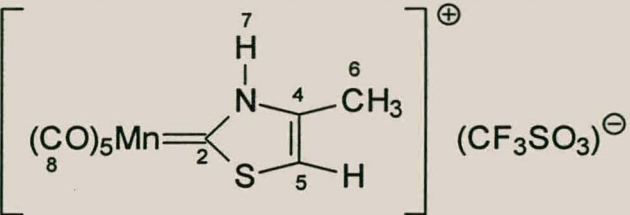
<sup>36</sup> S.Fontana, U.Schubert, E.O.Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **146**, 39.

<sup>37</sup> E.O.Fischer, R.L.Clough, G.Besl, F.R.Kreissl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1976, **15**, 543.

Die protone van die tiasolinilideenligand van kompleks 5 verskuif na 'n swakker veld relatief tot die posisies van die protone in die eenvoudige tiasolielkompleks 3 (Tabel 5.2.3). Dieselfde gebeur met die koolstofseine in die  $^{13}\text{C}$  KMR-spektrum. Die verskil in chemiese verskuiwing is kleiner hoe verder die koolstofatome van die veranderde (Mn-C)-binding en die nuutgevormde (N-H)-binding verwyderd is, soveel so dat die verskil in chemiese verskuiwing van  $\text{C}^5$  nul is. Die groter mate van ontskerming in die karbeenkomples is karakteristiek aan hierdie tipe binding.

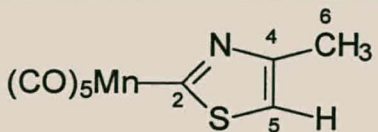
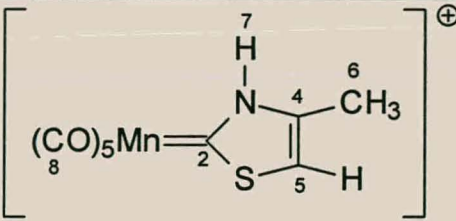
Tabel 5.2.4 bevat al die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$  KMR-data van kompleks 6. Die  $\text{H}^7$ -proton van kompleks 6 verskyn net soos die protonseine van kompleks 5 by 'n baie swak veld.

**Tabel 5.2.4**  $^1\text{H}$  en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data vir kompleks 6 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  relatief tot TMS

<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div>Kompleks 6</div> <div>  </div> </div>	
Proton/Koolstof toekenning	Chemiese verskuiwing (intensiteit, multiplisiteit of geometrie)
<b><math>^1\text{H}</math> KMR:</b>	
$\text{H}^5$	7.30 (1H, s)
$\text{H}^6$	2.66 (3H, s)
$\text{H}^7$	14.21 (1H, s)
<b><math>^{13}\text{C}</math> KMR:</b>	
$\text{C}^2$ (karbeenkoolstof)	Geen sein waargeneem
$\text{C}^4$	151.0
$\text{C}^5$	121.9
$\text{C}^6$	13.6
$\text{C}^8$ (karboniele)	205.7 (cis) en 198.1 (trans)

Net soos vir kompleks **5** verskyn al die proton- en koolstofseine van kompleks **6** by 'n swakker veld as vir die uitgangskompleks, die metielkompleks **4** in dié geval (Tabel 5.2.5). Weereens is geen sein vir die karbeenkoolstof C<sup>2</sup> waargeneem nie.

**Tabel 5.2.5** Vergelykende <sup>1</sup>H- en <sup>13</sup>C-KMR-data van **4** en **6** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Kompleks	Chemiese verskuiwing (multiplisiteit)				
	H <sup>5</sup>	H <sup>6</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>
 <p style="text-align: center;"><b>4</b></p>	7.20 (s)	2.53 (s)	146.5	121.5	13.5
 <p style="text-align: center;"><b>6</b></p>	7.30 (s)	2.66 (s)	151.0	121.9	13.6

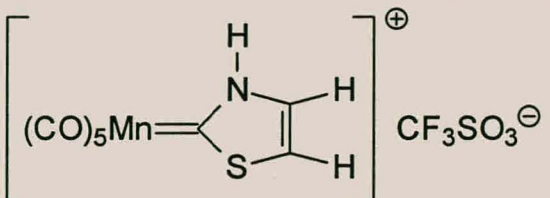
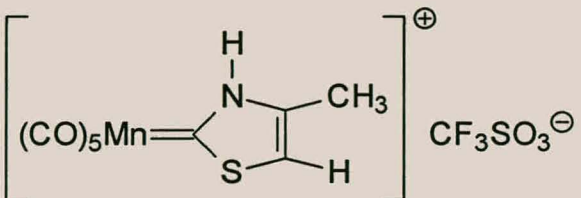
'n Vergelyking van die seine in die protonspektrum van tiasool en 4-metieltiasool toon dat ooreenstemmende protonseine sonder uitsondering by hoër veldsterkte verskyn vir 4-metieltiasool as vir vrye tiasool ( $\delta$  8.75 teenoor  $\delta$  8.91 vir H<sup>2</sup>,  $\delta$  6.96 teenoor  $\delta$  7.46 vir H<sup>5</sup>). Dieselfde is waargeneem wanneer komplekse **3** en **4** met mekaar vergelyk word. Net so is ooreenstemmende protonseine by hoër veld vir kompleks **6** as vir kompleks **5**. Die sein van die H<sup>7</sup>-waterstof is ook vir kompleks **6** by 'n hoër veldsterkte waargeneem as vir kompleks **5** ( $\delta$  14.21 teenoor  $\delta$  14.65 vir H<sup>7</sup>).



### 5.2.2.2 Infrarooi spektroskopie

Die infrarooi karboniëlvibrasiefrekwensies vir komplekse **5** en **6** is in Tabel 5.2.6 saamgevat. Vir hierdie pentakarboniëlkarbeënkomplesse word drie aktiewe infrarooibande verwag, net soos vir komplekse **3** en **4**. Die simmetrie van die CO-ligande in hierdie komplekse bly  $C_{4v}$ , en dus word drie aktiewe infrarooibande, nl. twee  $A_1$ -bande en een E-band verwag. Komplekse **5** en **6** se infrarooispektrum is in dichlorometaan gemeet aangesien dit feitlik die enigste oplosmiddel is waarin die komplekse goed oplos. Komplekse **5** en **6** toon prakties dieselfde karboniëlvibrasies

**Tabel 5.2.6** Infrarooi karboniëlvibrasiefrekwensies van **5** en **6**

Kompleks	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$		
	$A_1^{(1)}$	E	$A_1^{(2)}$
 <b>5</b>	2144	2055	2092
 <b>6</b>	2143	2055	2092

In Tabel 5.2.7 verskyn die vibrasiefrekwensies van 'n paar pentakarboniëlmangaanverbindings. Gemiddelde waardes vir die tiasoliëlmangaankomplesse **3** en **4** asook vir die mangaankarbeënkomplesse **5** en **6** is gebruik aangesien die waardes van die vibrasiefrekwensies onderling feitlik dieselfde is.



**Tabel 5.2.7** Infrarooi karboniëlvibrasiefrekwensies van 'n reeks pentakarboniëlmangaan-komplekse

Kompleks	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$		
	$A_1^{(1)}$	E	$A_1^{(2)}$
$(\text{CO})_5\text{Mn-Br}$	2138	2052	2007
$(\text{CO})_5\text{Mn-CH}_3$	2110	2012.5	1991
$(\text{CO})_5\text{Mn}-\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$	~2094	~2013	~1951
$\left[ (\text{CO})_5\text{Mn}=\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \right]^{\oplus}$	~2143	2055	2092

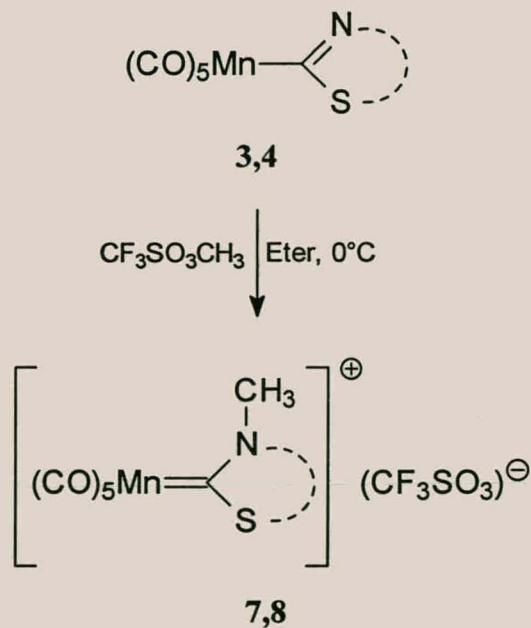
Dit is duidelik dat die posisies van die aktiewe infrarooibande van die karbeenkomplekse **5** en **6** heelwat verskil van dié van die uitgangskomplekse **3** en **4** (sien Tabel 4.2.7). Die  $A_1^{(1)}$ -vibrasiefrekwensie neem toe vanaf ~2094 tot by ~2143  $\text{cm}^{-1}$ , die E-vibrasiefrekwensie van ~2013 na ~2055  $\text{cm}^{-1}$  en die  $A_1^{(2)}$ -vibrasiefrekwensie van ~1951 tot ~2092  $\text{cm}^{-1}$ .

Hierdie verskille beteken dat die CO-bindingsorde vir die karbeenkomplekse hoër is as vir die tiasoliëlkomplekse **3** en **4**. Dit beteken dat die  $\sigma_{\text{donor}}/\pi_{\text{akseptor}}$ -verhouding van die neutrale karbeenligande laer is as die anioniese tiasoliëlligande weens die feit dat eersgenoemde 'n swakker elektronpaardonor en beter  $\pi$ -akseptor is as laasgenoemde.

Die infrarooispektrum van die metalliese uitgangstof,  $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ , stem dus grootliks ooreen met dié van die karbeenkomplekse wat daarop dui dat die bromiedanioon en tiasoolafgeleide karbeenkomplekse in sekere opsigte soortgelyke elektroniese bindingseienskappe vertoon.

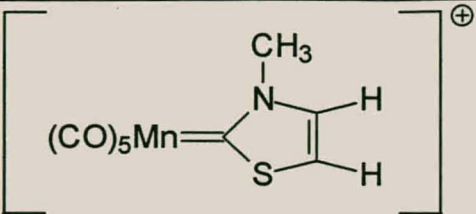
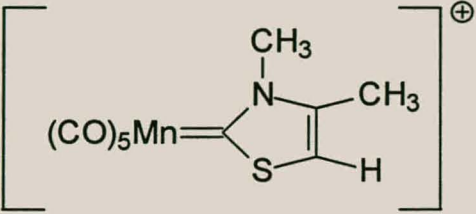
**5.2.3 Die bereiding van  $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN}(\text{Me})\text{CHCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  (7),  
 $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN}(\text{Me})\text{CMeCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  (8)**

Die reaksie van die pentakarboniël-mangaankomplekse 3 en 4 met die alkileermiddel  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$  lewer die karbeenkomplekse 7 en 8 as produkte (Skema 5.2.2). Hierdie komplekse is soortgelyk aan die komplekse wat in afdeling 5.2.1 bespreek is en die bereidingsmetode wat gevolg is vir komplekse 7 en 8 is dieselfde as die metode gebruik om komplekse 5 en 6 te berei. Die reaksie is by  $0^\circ\text{C}$  in diëtieleter uitgevoer. Komplekse 7 en 8 is beide oplosbaar in dichlorometaan, maar nie in meer polêre oplosmiddels soos diëtieleter nie. Alle onsuiverhede en ongereageerde uitgangstowwe is dus met diëtieleter uit die drooggedampte reaksiemengsel verwyder. Kleurlose kristalle van 7 en 8 is vanuit dichlorometaan verkry na laging met diëtieleter. Die opbrengste van die twee komplekse 7 en 8 wat sodoende verkry is en hul formules verskyn in Tabel 5.2.8.



**Skema 5.2.2**

**Tabel 5.2.8** Opbrengste en formules van komplekse 7 en 8

Kompleks	Opbrengs	Struktuur
7	68 %	 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^{\ominus}$
8	49 %	 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^{\ominus}$

Komplekse soortgelyk aan kompleks 7 is reeds vroeër deur Stone en medewerkers berei deur die reaksie tussen tiasolielchloriedkatione en die anioon  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  (sien afdeling 5.1). Hulle het 'n opbrengs van 71 % gekry, wat beteken dat die bereidingsmetode 'n beter opbrengs lewer as dié gebruik in hierdie studie.

Die gealkileerde karbeenkomplekse is onoplosbaar in diëtieleter, net soos die geprotoneerde karbeenkomplekse in afdeling 5.2.1. Nadat die onsuierhede en ongereageerde uitgangstowwe met diëtieleter uit die drooggedampte reaksiemengsel uitgewas is, is kleurlose kristalle van komplekse 7 en 8 vanuit dichlorometaan verkry deur die versadigde oplossing met diëtieleter te laag. Die kristalle was ongelukkig nie geskik vir kristalstruktuuranalises nie.

Beide komplekse is onder 'n inerte atmosfeer van argon of stikstof hanteer, is stabiel in oplossing vir 'n paar dae en die kristalle is stabiel in lug vir paar minute. Die komplekse ontbind by feitlik dieselfde temperatuur. Kompleks 7 ontbind by  $97^\circ\text{C}$  terwyl kompleks 8 by  $97.5^\circ\text{C}$  ontbind.

Die alkileringsreaksie lewer hoër opbrengste as die protoneringsreaksie soos beskryf in afdeling 5.2.1. Die gealkileerde karbeenkompleks 7 ontbind by 'n hoër temperatuur as die geprotoneerde kompleks 5. Die omgekeerde is waar vir komplekse 6 en 8, met ander woorde vir 4-metieltiasolinilideen as ligand aan die pentakarbonielmangaankompleks is die geprotoneerde kompleks termies meer stabiel as die ooreenstemmende gealkileerde kompleks.



## 5.2.4 Die spektroskopiese karakterisering van



### 5.2.4.1 KMR-spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$  KMR-data van kompleks 7 word in Tabel 5.2.9 getoon.

**Tabel 5.2.9**  $^1\text{H}$  en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data vir kompleks 7 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  relatief tot TMS

<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div>Kompleks 7</div> <div style="text-align: center;"> </div> </div>	
Proton/Koolstof toekenning	Chemiese verskuiwing (intensiteit, multiplisiteit of geometrie)
<b><math>^1\text{H}</math> KMR:</b>	
$\text{H}^4$	8.30 (1H, s)
$\text{H}^5$	7.93 (1H, s)
$\text{H}^7$	4.34 (3H, s)
<b><math>^{13}\text{C}</math> KMR:</b>	
$\text{C}^2$ (karbeen koolstof)	Geen sein waargeneem
$\text{C}^4$	143.9
$\text{C}^5$	128.1
$\text{C}^6$	44.9
$\text{C}^8$ (karboniele)	205.6 (cis) en 198.5 (trans)

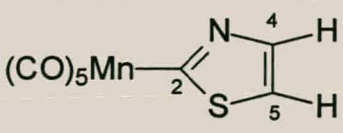
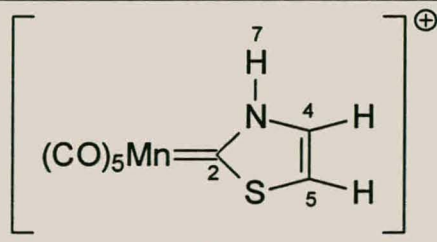
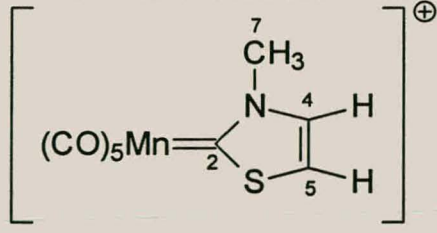
Die breë singulet by  $\delta$  4.34 in die protonspektrum en die metielsein by  $\delta$  45 in die  $^{13}\text{C}$ -spektrum is 'n bewys dat alkilering op die stikstofatoom plaasgevind het. Hierdie waardes stem goed ooreen met die waardes ( $\delta$  4 in die protonspektrum en  $\delta$  42 in die  $^{13}\text{C}$ -spektrum)



wat Desmet<sup>18</sup> verkry het vir die ooreenstemmende metielgroep in die pentakarbonieltiasolinilideenwolframkarbeenkompleks wat sy berei het.

Net soos vir kompleks 5 skuif die protone in die <sup>1</sup>H KMR van kompleks 7 na 'n laer veld relatief tot die resonansposisie van die protone vir kompleks 3 (Tabel 5.2.5). Dieselfde gebeur met die koolstofseine in die <sup>13</sup>C KMR-spektra.

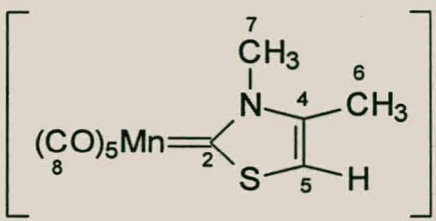
**Tabel 5.2.10** Vergelykende <sup>1</sup>H- en <sup>13</sup>C-KMR-data van 3, 5 en 7 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Kompleks	Chemiese verskuiwing (multiplisiteit)			
	H <sup>4</sup>	H <sup>5</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>
 <b>3</b>	8.02 (s)	7.72 (s)	135.3	126.8
 <b>5</b>	8.35 (t)	7.83 (d)	139.2	127.3
 <b>7</b>	8.30 (s)	7.93 (s)	143.9	128.1

Uit Tabel 5.2.10 kom dit voor asof die groep wat aan die stikstofatoom gebind is nie 'n groot invloed op die chemiese verskuiwings van die protone of koolstofatome uitoefen nie.

Die  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$  KMR-data vir die pentakarboniël-mangaankarbeenkompleks **8** verskyn in Tabel 5.2.11.

**Tabel 5.2.11**  $^1\text{H}$  en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data vir kompleks **8** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  relatief tot TMS

<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div>Kompleks <b>8</b></div> <div>  </div> <div><math>(\text{CF}_3\text{SO}_3)^{\ominus}</math></div> </div>	
Proton/Koolstof toekenning	Chemiese verskuiwing (intensiteit, multiplisiteit of geometrie)
<b><math>^1\text{H}</math> KMR:</b>	
$\text{H}^5$	7.53 (1H, s)
$\text{H}^6$	2.60 (3H, s)
$\text{H}^7$	4.19 (3H, s)
<b><math>^{13}\text{C}</math> KMR:</b>	
$\text{C}^2$ (karbeen koolstof)	Geen sein waargeneem
$\text{C}^4$	152.2
$\text{C}^5$	123.8
$\text{C}^6$	15.9
$\text{C}^7$	43.1
$\text{C}^8$ (karboniele)	206.0 (cis) en 198.2 (trans)

Die waardes van die chemiese verskuiwings in beide die  $^1\text{H}$ - en die  $^{13}\text{C}$  KMR-spektra is by laer veld as dié in uitgangskompleks **3**. Die chemiese verskuiwing van die protone en koolstofatome stem feitlik ooreen met die chemiese verskuiwing van die protone en koolstofatome van kompleks **6** (Tabel 5.2.12). Die  $\text{C}^2$ -sein kon na verskeie lang  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektroskopiese analises met verskillende pulshoeke en verskillende pulstye nie bo enige twyfel aan hierdie koolstofatoom toegeken word nie.

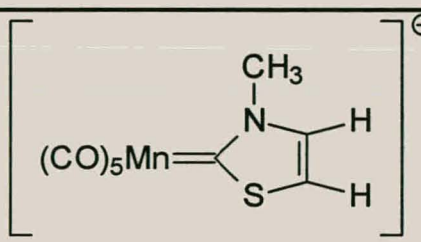
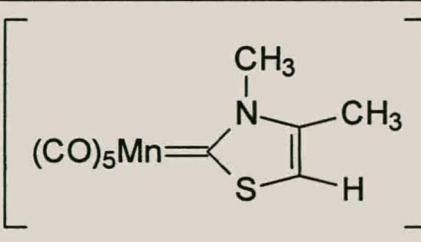
**Tabel 5.2.12** Vergelykende  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-data van **4**, **6** en **8** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

Kompleks	Chemiese verskuiwing (multiplisiteit)				
	$\text{H}^5$	$\text{H}^6$	$\text{C}^4$	$\text{C}^5$	$\text{C}^6$
<p><b>4</b></p>	7.20 (s)	2.53 (s)	146.5	121.5	13.5
<p><b>6</b></p>	7.30 (s)	2.66 (s)	151.0	121.9	13.6
<p><b>8</b></p>	7.53 (s)	2.60 (s)	152.2	123.8	15.9

### 5.2.4.2 Infrarooi spektroskopie

Die infrarooi vibrasiefrekwensies vir kompleks 7 en 8 verskyn in Tabel 5.2.13. Vir hierdie karbeenkompleks word ook drie aktiewe infrarooi bande (naamlik die twee  $A_1$ - en die een E-band) verwag met soortgelyke waardes as vir komplekse 5 en 6. Die spektra is in dichlorometaan opgeneem.

**Tabel 5.2.13** Infrarooi karboniëlvibrasiefrekwensies van 7 en 8

Kompleks	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$		
	$A_1^{(1)}$	E	$A_1^{(2)}$
 <p style="text-align: center;">7</p>	2143	2054	2092
 <p style="text-align: center;">8</p>	2142	2053	2092

Die argument vir die posisies van die bande geld net soos wat in afdeling 5.2.2 bespreek is. Al die bande verskyn by feitlik dieselfde golfgetal as vir die ooreenstemmende geprotoneerde komplekse. Die metielgroep wat aan die stikstofatoom gebind is, se invloed op die bindingsorde van die kompleks se karboniele is soortgelyk as die effek van 'n proton op dieselfde posisie.

Die posisies van die aktiewe infrarooibande verskyn by 'n hoër golfgetal vir die karbeenkomplekse 7 en 8 as vir die tiasolielkomplekse 3 en 4. Hierdie verskille beteken dat die CO-bindingsorde vir die karbeenkomplekse hoër is as vir die tiasolielkomplekse 3 en 4.



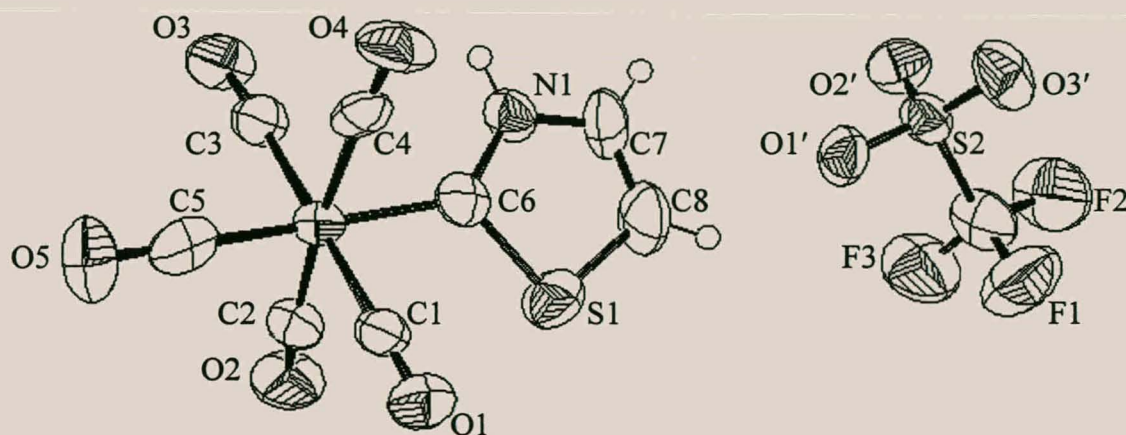
Dit beteken dat die  $\sigma_{\text{donor}}/\pi_{\text{akseptor}}$ -verhouding van die neutrale karbeenligande laer is vir die anioniese tiasolielligande weens die feit dat eersgenoemde 'n swakker elektronpaardonor en beter  $\pi$ -akseptor is as laasgenoemde.

## 5.3 Kristalstruktuurbepalings

### 5.3.1 Kristal- en molekulêre struktuur van



Kristalle van kompleks **5** is verkry deur 'n versadigde oplossing daarvan in dichlorometaan met diëtieletter te laag en dan af te koel tot by  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . Lang, reguit kleurlose kristalle is verkry. Die molekulêre struktuur van die kompleks word getoon in Figuur 5.3.1. Geselekteerde bindingslengtes en bindingshoeke verskyn in Tabela 5.3.1 en 5.3.2.



**Figuur 5.3.1** Molekulêre struktuur van **4**

Heelwat kristalstrukture van mangaankomplekse, waaronder geen pentakarbonielmangaan-karbeenkomplekse is, is al gerapporteer.<sup>27,38,39,40,41,42,43</sup> In figuur 5.3.2 verskyn 'n paar verbindings waarvan die kristalstrukture bekend is.

<sup>38</sup> A.P.Masters, J.F.Richardson, T.S.Sorensen, *Can. J. Chem. Vol.*, 1990, **68**, 2221.

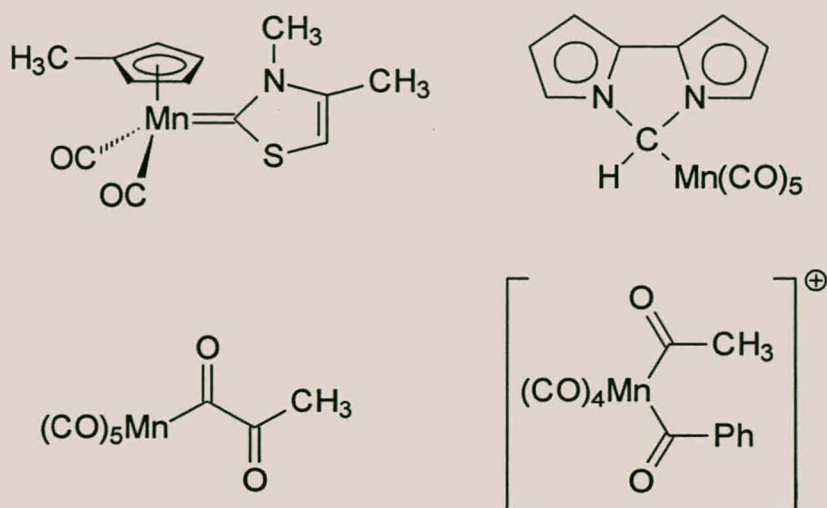
<sup>39</sup> C.P.Casey, C.A.Bunnell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 436.

<sup>40</sup> U.Burger, C.Perret, G.Bernardinelli, E.P.Kündig, *Helvetica Chimica Acta*, 1984, **67**, 2063.

<sup>41</sup> C.P.Casey, C.A.Bunnell, J.C.Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 1166.

<sup>42</sup> V.Weinrich, C.Rohl, W.Beck, *J. Organomet. Chem.*, 1994, 233.

<sup>43</sup> D.H.Gibson, S.K.Mandal, K.Owens, J.F.Richardson, *Organometallics*, 1990, **9**, 1936.



**Figuur 5.3.2** 'n Paar verbindings waarvan kristalstrukture bekend is<sup>27,39,40,41</sup>

**Tabel 5.3.1** Geselekteerde bindingslengtes (Å) vir kompleks 5

Mn-C(1)	1.87 (15)	N(1)-C(6)	1.32 (15)
Mn-C(2)	1.90 (16)	N(1)-C(7)	1.36 (16)
Mn-C(3)	1.870 (12)	O(1)-C(1)	1.12 (16)
Mn-C(4)	1.91 (14)	O(2)-C(2)	1.14 (17)
Mn-C(5)	1.81 (16)	O(3)-C(3)	1.13 (14)
Mn-C(6)	2.02(12)	O(4)-C(4)	1.11 (15)
S(1)-C(6)	1.76 (12)	O(5)-C(5)	1.19 (16)
S(1)-C(8)	1.71 (14)	C(7)-C(8)	1.35 (2)

Die Mn-C(6)-binding van 2.02(12) Å is betekenisvol kleiner as die mangaan-metielkoolstof binding van  $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$  (2.19 Å)<sup>40</sup> en bevestig waarnemings wat vanaf die infrarooispektra gemaak is, nl. dat die bindingsorde vir die komplekse met tiasolielligande groter is as vir komplekse met alkielligande. 'n Korter Mn-C-binding word verwag vir sterk  $\sigma$ -bindings waarby ook  $\pi$  terugdonasie ter sprake is.

In 1972 het Stone en medewerkers<sup>28</sup> die kristalstruktuur van  $(\text{CO})_4\text{MnCl}\{\overline{=\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{O}}\}$  bepaal. Vir hierdie kompleks is die Mn-C<sub>karbeen</sub>-bindingslengte 1.96 Å, dus 0.06 Å korter as dié in kompleks 5 wat hier ter sake is. Dit kan waarskynlik toegeskryf word aan die feit dat



Cl<sup>-</sup> 'n swakker  $\pi$ -akseptor is as CO in **5** en derhalwe vind meer  $\pi$ -terugdonasie na die karbeenligand in die Stone-verbinding plaas.

Alhoewel die kompleks  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{CN}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{S}]$  nie 'n pentakarbonielkompleks is nie, kan die struktuur van die tiasoolring vergelyk word met dié van kompleks **5**. Die ( $\text{C}_{\text{karbeen}}\text{-S}$ )-bindingslengte van die twee komplekse is feitlik identies [ $1.76(12)$  Å vir **5** teenoor  $1.72(3)$  Å] en so ook die ( $\text{C}_{\text{karbeen}}\text{-N}$ )-bindingslengte [ $1.32(15)$  Å teenoor  $1.35(4)$  Å]. Net soos vir die bindingslengtes is die ( $\text{S-C}_{\text{karbeen}}\text{-N}$ )-bindingshoek feitlik identies vir die twee komplekse [ $104.7(9)^\circ$  vir **5** teenoor  $106.6(2)^\circ$ ].

Die gemiddelde ( $\text{C=O}$ )<sub>cis</sub>-karbonielbindingslengte is  $1.14$  Å,  $0.05$  Å kleiner as die ( $\text{C=O}$ )<sub>trans</sub>-karbonielbindingslengte. Verder is die gemiddelde ( $\text{Mn-C}_{\text{karboniel}}$ )<sub>cis</sub>-bindingslengte  $1.89$  Å,  $0.08$  Å groter as die ( $\text{Mn-C}_{\text{karboniel}}$ )<sub>trans</sub>-bindingslengte. Dieselfde verskynsel is deur Masters en medewerkers<sup>38</sup> gevind met die analise van die kristalstruktuur data van  $(\text{CO})_5\text{Mn}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$ . Die ( $\text{C=O}$ )<sub>cis</sub>-karbonielbindingslengte is  $1.28$  Å teenoor die  $1.31$  Å van die ( $\text{C=O}$ )<sub>trans</sub>-karbonielbindingslengte terwyl die gemiddelde ( $\text{Mn-C}_{\text{karboniel}}$ )<sub>cis</sub>-bindingslengte  $1.86$  Å,  $0.04$  Å groter is as die ( $\text{Mn-C}_{\text{karboniel}}$ )<sub>trans</sub>-bindingslengte.

Die C(6)-N-bindingslengte ( $1.32(15)$  Å) is korter as die C(7)-N-bindingslengte ( $1.36(16)$  Å) en is 'n aanduiding dat die  $\text{C}_{\text{karbeen}}\text{-N}$ -binding sterker is en dus meer dubbelbindingkarakter besit as die C(7)-N-binding.

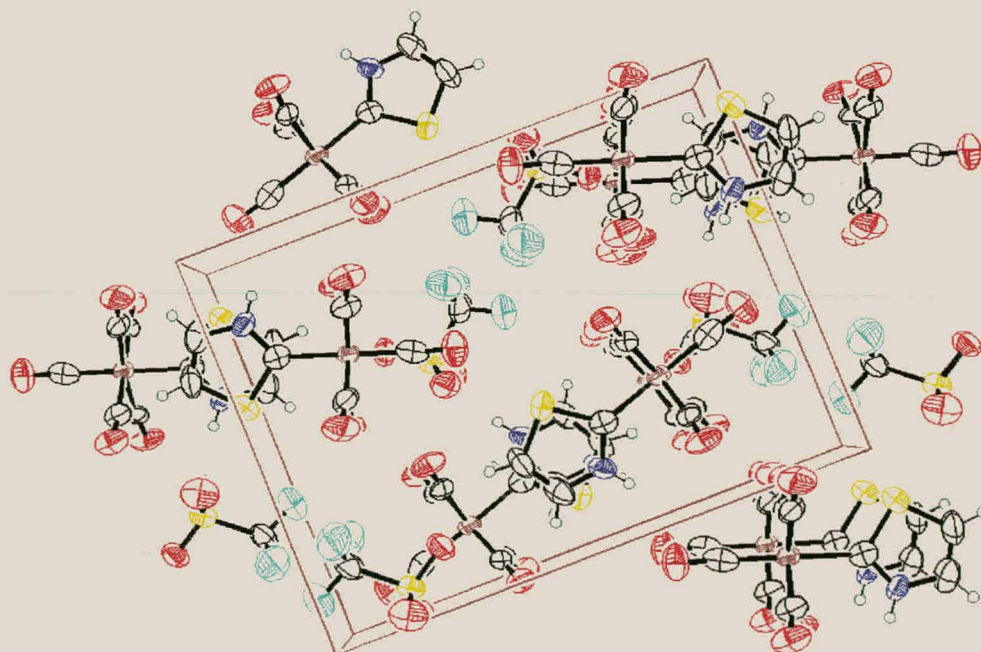
Die sentrale mangaanatom kom voor in 'n pseudo-oktaëdriese omgewing [ $\text{C}(1)\text{-Mn-C}(3) = 178.8(6)^\circ$ ,  $\text{C}(2)\text{-Mn-C}(4) = 173.3(6)^\circ$ ,  $\text{C}(5)\text{-Mn-C}(6) = 179.5(5)^\circ$ ]. Die steriese vereistes van die ligand veroorsaak die afwyking van oktaëdriese geometrie.

Die molekulêre pakking van kompleks **5** in die eenheidsel word in Figuur 5.3.3 getoon. Die pakkingsdiagram toon dat die mangaaneenhede sodanig gepak is dat die tiasoolringe van die onderskeie molekule parallel aan mekaar voorkom. Die teenione pas tussen die pentakarbonielgroepe in.



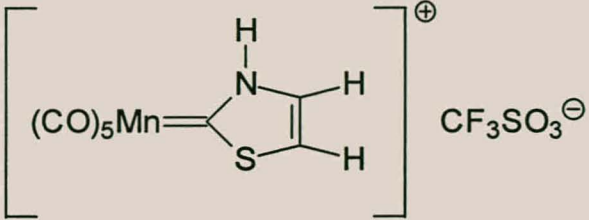
**Tabel 5.3.2** Geselekteerde bindingshoeke (°) vir kompleks **5**

C(1)-Mn-C(2)	89.8 (5)	C(5)-Mn-C(6)	179.5 (5)
C(1)-Mn-C(3)	178.8 (6)	C(8)-S(1)-C(6)	94.2 (7)
C(1)-Mn-C(4)	89.8 (5)	C(6)-N(1)-C(7)	119.4 (12)
C(1)-Mn-C(5)	90.5 (5)	O(1)-C(1)-Mn	176.8 (12)
C(1)-Mn-C(6)	90.0 (5)	O(2)-C(2)-Mn	175.6 (14)
C(2)-Mn-C(3)	91.3 (6)	O(3)-C(3)-Mn	177.4 (13)
C(2)-Mn-C(4)	173.3 (6)	O(4)-C(4)-Mn	174.3 (12)
C(2)-Mn-C(5)	92.9 (6)	O(5)-C(5)-Mn	178.6 (11)
C(2)-Mn-C(6)	87.3 (6)	N(1)-C(6)-S(1)	104.7 (9)
C(3)-Mn-C(4)	89.2 (5)	N(1)-C(6)-Mn	132.7 (9)
C(3)-Mn-C(5)	88.9 (6)	S(1)-C(6)-Mn	122.4 (7)
C(3)-Mn-C(6)	90.5 (6)	C(8)-C(7)-N(1)	113.4 (13)
C(4)-Mn-C(5)	93.8 (5)	C(7)-C(8)-S(1)	108.3 (10)
C(4)-Mn-C(6)	86.0 (5)		

**Figuur 5.3.3** Molekulêre pakking van kompleks **5** in die eenheidssel

Tabel 5.3.3 bevat al die toepaslike kristaldata en besonderhede omtrent die opname daarvan.

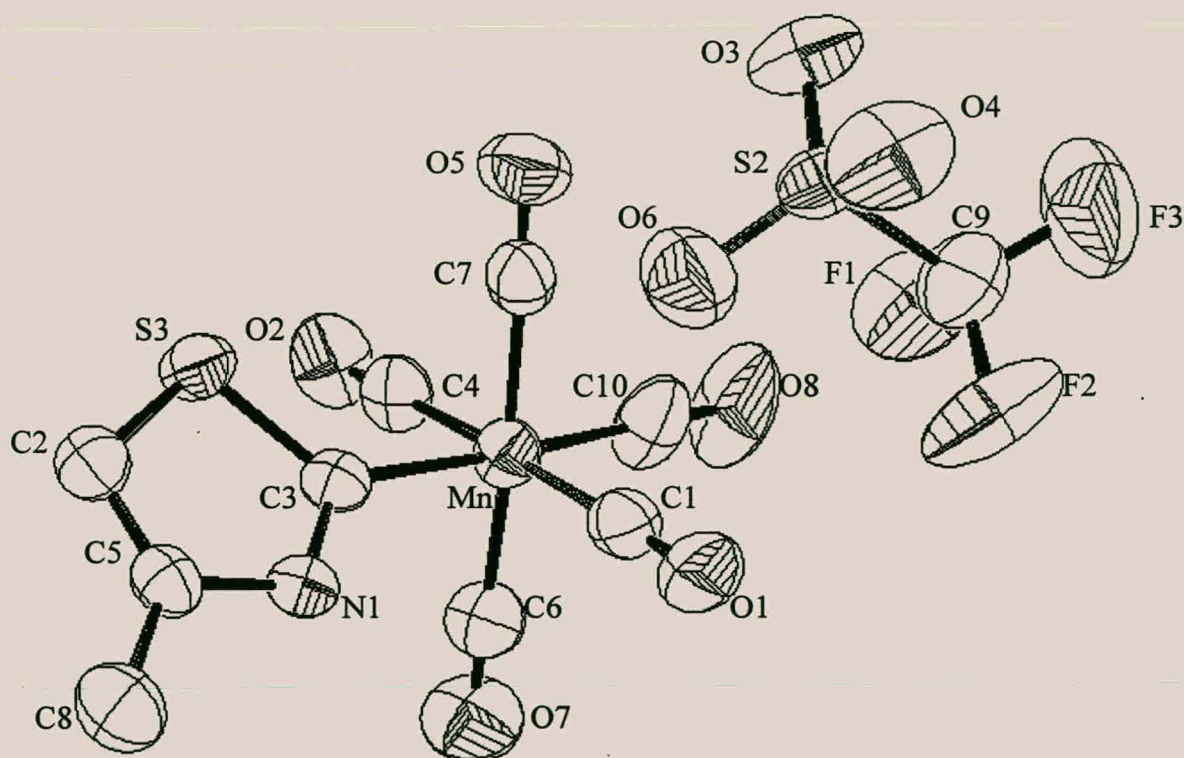
**Tabel 5.3.3** Kristaldata en verfyningsbesonderhede vir die X-straalkristallografiese struktuurbepaling van **5**

Kompleks <b>5</b>	
Empiriese Formule	$C_9H_3F_3MnNO_8S_2$
Formule massa	429.18 g.mol <sup>-1</sup>
Temperatuur	293(2) K
Golflengte	0.71073 Å
Kristalgrootte	0.32 x 0.13 x 0.10 mm
a (Å)	8.4127(9) Å
b (Å)	11.9318(14) Å
c (Å)	15.5741(8) Å
$\alpha$	90 °
$\beta$	90 °
$\gamma$	90 °
Volume	1563.3 (3) Å <sup>3</sup>
Ruimtegroep	P 21 21 21
Digtheid, D <sub>c</sub>	1.824 g.cm <sup>-3</sup>
Absorpsie koëffisiënt	1.183 mm <sup>-1</sup>
Refleksies opgeneem	2915
F(000)	848
Z	4
R, R'	0.0772, 0.2274
Akkuraatheid van passing	1.164

### 5.3.2 Kristal- en molekulêre struktuur van



Die struktuur van die kompleks is soortgelyk aan kompleks **5** en word in Figuur 5.3.4 getoon. Geselekteerde bindingslengtes en bindingshoeke verskyn in Tabele 5.3.4 en 5.3.5. Net soos vir kompleks **5** is kristalle van **6** verkry deur 'n versadigde oplossing daarvan in dichlorometaan met diëtieleter te laag en dan af te koel na  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . Fyn, kleurlose kristalle is verkry.



**Figuur 5.3.4** Molekulêre struktuur van **6**

Die Mn-C<sub>karbeen</sub>-afstand van 2.04(5) Å is net soos vir kompleks **5** ook kleiner as die mangaan-koolstofbinding van (CO)<sub>5</sub>MnCH<sub>3</sub> (2.19 Å) maar is 0.02 Å groter as die waarde wat vir kompleks **5** (2.02 Å) bepaal is. Die data is egter swakker as vir kompleks **5** en nie te veel moet van die verskille gemaak word nie. Twee kristalle van kompleks **6** is gedurende die opname



van die kristalstruktuur gebruik omdat kompleks 6 vinniger in lug ontbind het. Dit is dan ook die rede vir die hoër R-waarde van hierdie kompleks.

**Tabel 5.3.4** Geselekteerde bindingslengtes (Å) vir kompleks 6

Mn-C(1)	1.88 (7)	N(1)-C(3)	1.33 (7)
Mn-C(3)	2.04 (5)	N(1)-C(5)	1.40 (7)
Mn-C(4)	1.87(7)	O(1)-C(1)	1.12 (8)
Mn-C(6)	1.88 (8)	O(2)-C(4)	1.12 (8)
Mn-C(7)	1.88 (8)	O(5)-C(7)	1.13 (8)
Mn-C(10)	1.86 (8)	O(7)-C(6)	1.13 (9)
S(3)-C(2)	1.72 (6)	O(8)-C(10)	1.12 (9)
S(3)-C(3)	1.71 (6)	C(5)-C(8)	1.50 (8)

**Tabel 5.3.5** Geselekteerde bindingshoeke (°) vir kompleks 6

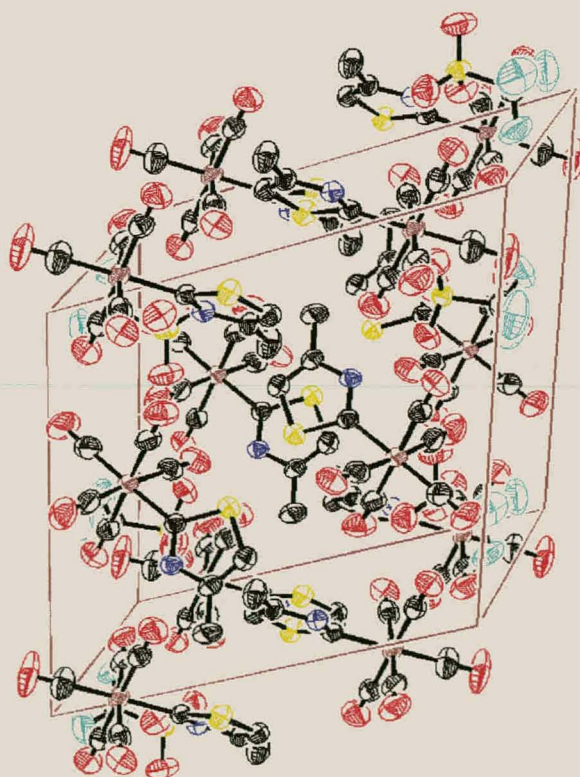
C(1)-Mn-C(3)	89.8(2)	C(2)-C(5)-N(1)	111.8(5)
C(1)-Mn-C(4)	177.9(3)	C(2)-C(5)-C(8)	129.9(6)
C(1)-Mn-C(6)	88.3(3)	C(3)-S(3)-C(2)	93.8(3)
C(1)-Mn-C(7)	91.3(3)	C(3)-N(1)-C(5)	117.2(5)
C(1)-Mn-C(10)	91.1(3)	C(5)-C(2)-S(3)	109.9(4)
C(3)-Mn-C(4)	88.8(2)	N(1)-C(3)-S(3)	107.3(4)
C(3)-Mn-C(6)	89.0(3)	N(1)-C(3)-Mn	128.5(4)
C(3)-Mn-C(7)	87.2(2)	N(1)-C(5)-C(8)	118.3(5)
C(3)-Mn-C(10)	177.7(3)	S(3)-C(3)-Mn	124.2(3)
C(4)-Mn-C(6)	90.1(3)	O(1)-C(1)-Mn	177.1(6)
C(4)-Mn-C(7)	90.2(3)	O(2)-C(4)-Mn	178.0(6)
C(4)-Mn-C(10)	90.4(3)	O(5)-C(7)-Mn	177.9(6)
C(6)-Mn-C(7)	176.1(3)	O(7)-C(6)-Mn	179.0(7)
C(6)-Mn-C(10)	93.2(4)	O(8)-C(10)-Mn	179.5(9)
C(7)-Mn-C(10)	90.6(4)		



Die sentrale mangaanatom bestaan vir hierdie kompleks ook in 'n pseudo-oktaëdriese omgewing en die koördinasie van die ligande rondom die mangaan wyk effens af van die ideale oktaëdriese geometrie [ $C(6)-Mn-C(7) = 176.1(3)^\circ$ ,  $C(1)-Mn-C(4) = 177.9(3)^\circ$ ,  $C(3)-Mn-C(10) = 177.7(3)^\circ$ ].

Die twee strukture van **5** en **6** is essensieel dieselfde en die effek van die metielgroep van die 4-metieltiasolinilideenligand (kompleks **6**) in plaas van die proton van die tiasolinilideenligand (kompleks **5**), word nie in verskillende bindingslengtes weerspieël nie, net soos wat met KMR- en infrarooispektroskopie waargeneem is.

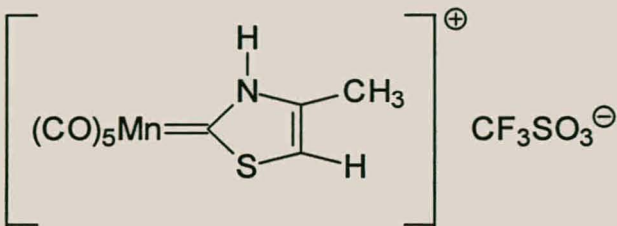
Die molekulêre pakking van kompleks **6** in die eenheidsel word in Figuur 5.3.5 getoon. Die pakkingsdiagram toon dat die mangaaneenhede sodanig gepak is dat die tiasoolringe van twee molekule parallel aan mekaar voorkom, maar dat die oriëntasie van die onderskeie pare nie parallel is nie. Die verskil in die pakking van komplekse **5** en **6** kan aan die steriese invloed van die metielgroep op die tiasolinilideenligand toegeskryf word. Die teenione pas, net soos vir kompleks **5**, tussen die pentakarbonielgroepe in.



**Figuur 5.3.5** Die molekulêre pakking van kompleks **6** in die eenheidsel

Tabel 5.3.6 bevat al die belangrike kristaldata en inligting met betrekking tot die struktuurdata van hierdie kompleks.

**Tabel 5.3.6** Kristaldata en verfyningsbesonderhede vir die X-straalkristallografiese struktuurbeplanning van **6**

Kompleks <b>6</b>	
Empiriese Formule	$C_{10}H_5F_3MnNO_8S_2$
Formule massa	443.21 g.mol <sup>-1</sup>
Temperatuur	293(2) K
Golflengte	0.71073 Å
Kristalgrootte	0.65 x 0.38 x 0.35 mm
a (Å)	15.2365 Å
b (Å)	7.8309 Å
c (Å)	15.5670 Å
$\alpha$	90 °
$\beta$	115.90 °
$\gamma$	90 °
Volume	1670.8 Å <sup>3</sup>
Ruimtegroep	P 21/a
Digtheid, D <sub>c</sub>	1.762 g.cm <sup>-3</sup>
Absorpsie koëffisiënt	1.110 mm <sup>-1</sup>
Refleksies opgeneem	4151
F(000)	880
Z	4
R, R'	0.0998, 0.2071
Akkuraatheid van passing	1.132

## 5.4 Gevolgtrekking

Tiasolinilideenkomplekse van die algemene formule  $(\text{CO})_5\text{MnL}^+$  ( $\text{L} = \overline{\text{CN}(\text{H})\text{CHCHS}}$ ,  $\overline{\text{CN}(\text{H})\text{CMeCHS}}$ ,  $\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CHCHS}}$  en  $\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CMeCHS}}$ ) is berei deur die protonering en alkilering van die ooreenstemmende tiasolielkomplekse wat in hoofstuk 4 beskryf is. Die komplekse is volledig met behulp van  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$ -KMR-spektroskopie asook infrarooimetings gekarakteriseer.

Goeie kristalle van die geprotoneerde komplekse met die 4-metieltiasolinilideenligand en met 'n tiasolinilideenligand het gevorm en is vir kristal- en molekulêre struktuurbepalings met behulp van X-straalkristallografie aangewend.

Na aanleiding van KMR-, IR-spektra en kristalstruktuur data is daar geen verskil in die invloed van N-H en N-Me op die ring nie.

## 5.5 Eksperimenteel

### 5.5.1 Algemeen

Alle reaksies is uitgevoer met 'n standaard vakuumlyn en Schlenkbuiestegnieke onder 'n positiewe argondruk.

Al die oplosmiddels is gedroog en gedistilleer voor gebruik. Tetrahidrofuraan en diëtleter is oor natrium gedroog en in die teenwoordigheid van bensofenoon gedistilleer. Pentaan en hekseen is ook oor natrium gedroog en in die teenwoordigheid van bensofenoon en digliem gedistilleer onder konstante stikstofdruk. Dichlorometaan is gedroog oor kalsiumhidried.

Chromatografiese skeidings is gedoen met kieselgel 60 (230 - 400 partikelgrootte) as die stationêre fase. Reaksies is gevolg m.b.v. dunlaagchromatografie.

Alle  $^1\text{H}$ - en  $^{13}\text{C}$  KMR spektra is opgeneem in dichlorometaan met 'n Varian VXR 300 apparaat by  $25^\circ\text{C}$ . Massaspektra is opgeneem met 'n AMD604. 'n Perkin Elmer 1600 Series FTIR is gebruik om infrarooi spektra van vloeistowwe op te neem en 'n Perkin Elmer 1000PC FTIR is gebruik vir vastetoestand infrarooi. Smeltpunte is met 'n gestandaardiseerde Büchi 535 apparaat bepaal.

Al die metaalkarboniele, bensotiasool, 4-metieltiasool, tiasoolbromied, bensotiasoolchloried, n-butiellitium (2.6 M in hekseen) en metiellitium (1.5 M in diëtleter) asook gedeutereerde dichlorometaan is by Aldrich aangekoop. Tiasool is by Merck aangekoop. Bensotiasool is gedistilleer voor gebruik.



## 5.5.2 Bereidings

### 5.5.2.1 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN}(\text{H})\text{CHCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (5)

Kompleks 3 (0.249 g, 0.892 mmol) is opgelos in diëtleter (30 cm<sup>3</sup>) en magneties geroer. Die reaksiemengsel is afgekoel na 0°C. CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (0.1 cm<sup>3</sup>, 1.708 g.cm<sup>-3</sup>, 0.9 mmol) is by die geel oplossing gevoeg. Die reaksiemengsel is vir 90 minute by 0°C geroer waarna dit vir 30 minute by kamertemperatuur geroer is. 'n Geel suspensie is verkry. Nadat die vastestof, wat die produk bevat, neergeslaan het, is die oplossing wat die uitgangstof bevat met 'n kanula verwyder. Die neerslag is met vier 10 cm<sup>3</sup> porsies gewas totdat die geel kleur verdwyn het. Die kleurlose neerslag is opgelos in dichlorometaan en gelaag met diëtleter. Suiwer, wit kristalle van kompleks 5 is verkry deur hierdie kristallasie.

Opbrengs (5): 0.207 g (54%)

Smeltpunt (5): Ontbind by 87°C

### 5.5.2.2 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN}(\text{Me})\text{CHCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (7)

Kompleks 7 is soos kompleks 5 uit 4 (0.211 g, 0.756 mmol) berei met CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (0.07 cm<sup>-3</sup>, 1.45 g.cm<sup>-3</sup>, 0.8 mmol). Fyn kleurlose kristalle van kompleks 7 is verkry.

Opbrengs (7): 0.268 g (68%)

Smeltpunt (7): Ontbind by 97°C

### 5.5.2.3 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{\text{CN}(\text{H})\text{CMeCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (6)

Kompleks 4 (0.125 g, 0.448 mmol) is opgelos in diëtieleter (40cm<sup>3</sup>). Die oplossing is magneties geroer terwyl dit afgekoel is na 0°C. Dieselfde metode soos vir die bereiding van 5 is gevolg met CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (0.035 cm<sup>3</sup>, 1.708 g.cm<sup>-3</sup>, 0.5 mmol). Fyn kleurlose kristalle van 6 is deur laging met diëtieleter verkry.

Opbrengs (6): 0.095 g (48%)

Smeltpunt (6): Ontbind by 102°C

### 5.5.2.4 Bereiding van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{CMeCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (8)

Hierdie vierde kompleks in die reeks is berei op dieselfde wyse as 6. Kompleks 4 (0.127 g, 0.455 mmol) is opgelos in diëtieleter (40cm<sup>3</sup>) en CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (0.045 cm<sup>3</sup>, 1.45 g.cm<sup>-3</sup>, 0.5 mmol) is by die oplossing gevoeg. Die kleurlose produk is opgelos in dichlorometaan en gelaag met diëtieleter. Baie fyn kleurlose kristalle van kompleks 8 is deur hierdie lagingsproses verkry.

Opbrengs (8): 0.101 g (49%)

Smeltpunt (8): Ontbind by 97.5°C

### 5.5.2.5 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{\text{CN}(\text{H})\text{CHCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (5)

Die kristal- en molekulêre struktuur van kompleks 5 is deur Dr. D. Billing (Departement Chemie, Randse Afrikaanse Universiteit) opgelos. 'n Helder kristal is op 'n glasvesel gemonteer en na 'n Enraf-Nonius CAD4F-diffraktometer oorgedra. Die data is met monochromatiese Mo-K<sub>α</sub>-straling van golflengte (λ) = 0.71073 Å opgeneem en vir Lorentz- en polarisasie-effekte gekorrigeer. Die posisie van die swaarste atoom is deur 'n Patterson-sintese bepaal en anisotropiese verplasingsparameters is vir al die ander atome (behalwe die H-atome) gebruik. Die rekenaarprogram SHELX-97 is vir die struktuurbevestiging en verfyning van die atoomkoördinate gebruik. Bykomende inligting is beskikbaar van Prof. G.J. Kruger, Departement Chemie, Randse Afrikaanse Universiteit, Johannesburg.

#### 5.5.2.6 Struktuur van $[(\text{CO})_5\text{Mn}\{\overline{=\text{CN}(\text{H})\text{CMeCHS}}\}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (7)

Die kristal- en molekulêre struktuur van kompleks 7 is deur Dr. D. Billing (Departement Chemie, Randse Afrikaanse Universiteit) opgelos. Die struktuurbevestigings is gedoen soos vir kompleks 5 beskryf. Bykomende inligting is beskikbaar van Prof. G.J. Kruger, Departement Chemie, Randse Afrikaanse Universiteit, Johannesburg.